

(K)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-297413

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl. G03G 15/08
 G03G 9/08
 G03G 9/083
 G03G 9/087

(21)Application number : 07-123038

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.04.1995

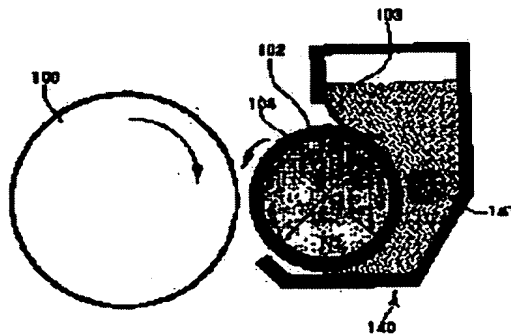
(72)Inventor : ONO MANABU

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a sleeve ghost phenomenon and a blotch phenomenon, and to stably form a high-grade image without image fogging and middle omission for a long time.

CONSTITUTION: A toner layer is formed on a toner carrier 102 opposed to an electrostatic latent image carrier 100, so that an electrostatic latent image is developed on the process. The coat amount per a unit area of the toner layer formed on the toner carrier 102 is $w/\rho = 0.2$ to 0.8 [w ; toner coat weight (mg) per toner carrier surface 1cm^2 ρ ; toner true density (g/cm^3)] and the moving speed of the toner carrier surface on a developing area is 1.05 to 3.0 times as high as the moving speed of the electrostatic latent image carrier surface. The toner weight average diameter D_4 (μm) is $3.5 \leq D_4 \leq 6.5$, and particle size distribution in which relation to the existence ratio N (number %) of particles having a size $\leq 3.17 \mu\text{m}$ on number particle size distribution satisfies $35 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 25$ is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3311199

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開平8-297413

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/08	5 0 7		G 0 3 G 15/08	5 0 7 L 5 0 7 D
9/08			9/08	
9/083				3 0 1 3 0 2
9/087				

審査請求 未請求 請求項の費25 F D (全 87 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	願平7-123038	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1996)4月25日	(72) 発明者	大野 孝 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 発明の名称 画像形成方法

(57) 要約 (修正有)

【目的】 スリープゴースト現象やブロッカ現象の発生を未然に防ぎ、画像カブリや中抜けのない高品位な画像を長期にわたって安定して形成できる。

【構成】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像を現像する工程において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、 $w/\rho=0.2\sim0.8$ [w : トナー担持体表面1 cm²あたりのトナーコート重量 (mg)、 ρ : トナー真密度 (g/cm³)] かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~3.0倍の速度であり、トナーの重量平均径D₄ (μm) が、 $3.5\leq D_4\leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 μm以下の粒子の存在割合N (個数%) との関係が、 $3.5\leq D_4\leq 6.5$ となる粒度分布を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$$w/\rho=0.2\sim0.8$$

$$[w: \text{トナー担持体表面} 1 \text{ cm}^2 \text{ あたりのトナーコート重量 (mg)}]$$

$$\rho: \text{トナー真密度 (g/cm}^3\text{)] を満たすように設定$$

され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~3.0倍の速度であり、トナー担持体の表面粗度R_a (μm) が1.5以下であり、

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

【請求項6】 磁性酸化鉄粒子が反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理されていることを特徴とする請求項4又は5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、

$$w/\rho=0.2\sim0.8$$

$$[w: \text{トナー担持体表面} 1 \text{ cm}^2 \text{ あたりのトナーコート重量 (mg)}]$$

$$\rho: \text{トナー真密度 (g/cm}^3\text{)] を満たすように設定$$

され、かつ、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し1.05~3.0倍の速度であり、トナー担持体の表面粗度R_a (μm) が1.5以下であり、

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

$$3.5\leq D_4\leq 6.5$$

$$[D_4: \text{トナーの重量平均径 (μm)}]$$

(K)

は、ケイ素成分を含有し、かつ表面にケイ素成分が露出している磁性酸化微粒子、また、特開平6-130718号公報では、シリカ微粒子を磁性酸化微粒子に添加し、磁性酸化微粒子表面に固着させる製造方法が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が示されている。

【0025】他方、磁性粒子粉末の表面を有機化合物等により被覆処理することも種々知られている。例えば、特開昭54-122129号公報ではシラン化合物、また、特開昭55-28019号公報ではチタンカップリング剤を用い、各々有機シリコンで表面被覆処理を行う方法が開示されている。しかし、これらの方法では、有機溶剤を除去する際、得られる磁性粒子粉末は潤滑な凝集体を生じ、この為、トナー組成物中への均一分散が困難となり、トナーの荷電不良や磁性粒子粉末のトナーからの脱離現象の原因となる。また、上記の如き製造方法では反応溶媒中の処理剤の反応効率は低く、経済性に劣ると共に磁性粒子粉末表面を被覆してはいない反応の処理剤が残留し、画像形成方法とのマッチングに支障を来す。

【0026】また、特開平3-221965号公報では、ホイール型流延機、又は、かいらい機を用いて磁性粒子粉末の表面をカップリング剤の如き処理剤で処理する方法が開示されている。この方法だと磁性粒子粉末の凝集体を生じることなく均一に被覆することが可能であるが固定化率が低くなる。固定化率を高める為には磁性粒子粉末表面のOH基を増やしたり、処理速度を高めると磁性粒子粉末中のFeO量が減少し、黒色度が十分とならない。

【0027】これに対し、特開平6-230604号公報等では、予め疎水化処理された酸化物微粒子を同様の方法で固定化する方法が提案されているが、酸化微粒子の固着力が弱い為、トナー製造時に流延機に捕集を受けたり、トナーの耐久性に問題を有していた。

【0028】ところで、これまで、転写せずに感光体上に露した未転写トナーは、種々の方法でクリーニング除去された後、いわゆる「戻トナー」として回収、排出され、再度使用されることはなかった。戻トナーは廃棄物（廃プラスタック）として処理される為、資源の有効利用や環境汚染物の低減、更には生活環境への配慮等の観点より、戻トナーを再使用する、いわゆる「トナー・リユース」に対する検討が広く行われている。戻トナーの再利用が可能となれば、上記の如きトナーの有効利用の点も考えられる。

【0029】しかし、実際には、戻トナーの再利用を行うと、画像濃度の低下やカブリ現象等の発生により画像品質に悪影響を及ぼしたり、画像形成装置とのマッチングに不具合を生じた。

【0030】したがって、上記の如きトナー・リユースに

一である場合には、磁性体を多く含む磁性の小さな磁性トナー粒子がスリープ上に蓄積し、上述の如き問題点が顕著となる。

【0017】これに対し、磁性体の改良が種々提案されている。

【0018】従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関しては、特開昭62-279352号公報（対欧州特許No. 4, 820, 603）、特開昭62-278131号公報（対欧州特許No. 4, 975, 214）においては、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子は、有機的にケイ素元素を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を示している。

【0019】特開平3-90455号公報（対欧州特許出願公開P-A187434）においては、ケイ素塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する効果が得られている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ素が過剰に存在するため、磁性酸化鉄粒子内部にケイ素元素の存在量が少なく、磁性トナーの流動性改良が不十分となりやすい。

【0020】特開昭61-34070号公報においては、四酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシケイ酸溶液を添加して四酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四酸化鉄粒子は、表面近傍にSi元素を有するものの、Si元素が四酸化鉄粒子表面近傍に局在して存在し、表面が保護のごとき機械的衝撃に対し強いという問題点を有している。

【0021】本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801号公報（対欧州特許出願公開P-A533069）において、磁性酸化鉄粒子中にケイ素元素を含有し、かつ、磁性粒子表面近傍に、全ケイ素元素含有率の44～84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーを提案した。

【0022】しかしながら、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性や接着剤との密着性は、改良されたものの、製造時に記載されている磁性酸化鉄粒子においては最表面にケイ素成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が増加するために、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高湿度環境下に長期に放置した後では、摩耗帯電特性がかなり低下する傾向にあった。

【0023】さらに、特開平4-362956号公報（対欧州特許出願公開P-A468525）では、ケイ素元素とアルミ元素双方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、環境特性のさらなる改良が図まれている。

【0024】さらに、特開平5-213620号公報で

適用されるトナーには、従来よりトナーに望まれた現象性、環境安定性、低湿度特性、耐オフセット性、及び、保存性等の各特性の他に、外分に対する機械的強度や耐久性、更に、戻トナーの現像部分への搬送性に優れることも要求される。

【0031】上記に挙げた様なトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれている。この様な状況下、各トナー構成材料の果たす役割は大きく、高機能化が求められ、トナーの優れた特性を引き出す画像形成システムの設計が重要となっている。しかし、上記問題点について包括した統一的対応について未だ十分なものはない。

【0032】本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を大幅に改良し、高品位な画像を長期にわたって安定して実現し、感光体や現像剤担持体に悪影響を及ぼさず、電子写真プロセスに高度に適用を可能とし、トナーの優れた特性を引き出す画像形成方法を提供することである。

【0033】課題を解決するための手段及び作用】本発明等は、乾燥剤の結果、スリープ上のトナー層の形成状態と乾燥剤の分布を精密に制御することにより、トナーの層の厚さを均一に保ち、感光体や現像剤担持体に悪影響を及ぼさず、電子写真プロセスに高度に適用を可能とし、トナーの優れた特性を引き出す画像形成方法を提供することである。

【0034】すなわち、本発明は、静電潜像担持体と対向したトナー担持体上にトナー層を形成して、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する工程を有する画像形成方法において、トナー担持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量が、 $w/\rho = 0.2 \sim 0.8$

〔w: トナー担持体表面1cm²あたりのトナーコート重量 (mg)
ρ: トナー真密度 (g/cm³)〕を満たすように設定され、かつ、現像領域におけるトナー担持体の移動速度が、静電潜像担持体表面の移動速度に対し1.05～3.0倍の速度であり、戻トナー担持体の表面粗度Ra (μm)が1.5以下であり、戻トナーの重量平均径D₄ (μm)が、 $3.5 \leq D_{4.5} \leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存在割合N (個数%)との関係が、 $35 - D_{4.5} \times 5 \leq N \leq 180 - D_{4.5} \times 25$

を満たす粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0035】本発明の画像形成方法の一例を図に沿って具体的に説明する。

【0036】図1において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写

ローラー114、クリナー116、レジスタローラー24等が配けられている。そして感光ドラム100は一次帯電ローラー117によって-800Vに帯電される。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光ドラム100に照射することによって露光される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140によって成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラムに当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される（印加直流電圧2kV）。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、静電潜像担持体上一部露されたトナーはクリナー116によりクリーニングされる。

【0037】現像器140は図2に示すように感光ドラム100に近接してアルミニウム、ステンレス等磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体102（以下現像スリープと称す）が配設され、感光ドラム100と現像スリープ102との間隙は図示されないスリープ/ドラム間隔保持部材等により約300μmに維持されている。また、現像器内には複線棒141が配設されている。現像スリープ内にはマグネットローラー104が現像スリープ102と同心的に回転、配設されている。但し、現像スリープ102は図示の如く複数の磁極が具備されておき、Sは現像、Nはトナーコート量規制、S₂はトナーの取り込み、搬送、N₂はトナーの吹き出し防止に影射している。現像スリープ102に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現像スリープ102に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光ドラム100と現像スリープ102との間に現像バイアスが印加され、現像スリープ上トナーは静電潜像に応じて感光ドラム100上に飛翔し可画像となる。

【0038】図3はトナー・リユース機構を有するものである。すなわち、感光ドラム上の未転写トナーを感光ドラムに当接しているクリナー116の弾性ブレード112によりかき落したあと、クリナーローラーによってクリナー内部へ送り、さらにクリナー・リユースローラー204を経て、搬送スリユースを設けた供給用パイプ206によってホッパー209を介して現像器140に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムである。

【0039】以下、本発明の詳細を説明する。

【0040】本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体と対向したトナー担持体の表面粗度Ra (μm)を1.5以下とし、戻トナー担持体上に形成されるトナーの単位面積当たりの量をw/ρ=0.2～0.8と極める少量となるように設定すると共に、戻トナーの重量平均径D₄ (μm)が3.5≤D_{4.5}≤6.5であり、且つ、個数粒度分布における3.17μm以下の粒子の存在割合N (個数%)との関係が、 $35 - D_{4.5} \times 5 \leq N \leq 180 - D_{4.5} \times 25$

を満たす粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0041】本発明の画像形成方法の一例を図に沿って具体的に説明する。

【0042】図1において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写

ローラー114、クリナー116、レジスタローラー24等が配けられている。そして感光ドラム100は一次帯電ローラー117によって-800Vに帯電される。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光ドラム100に照射することによって露光される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140によって成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラムに当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される（印加直流電圧2kV）。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、静電潜像担持体上一部露されたトナーはクリナー116によりクリーニングされる。

形成方法に好ましく用いられる。すなわち、該表面粗さ形状がその外周径を決定する面に拘り、凹部を有した平面粗さからなり、該粗さが少なくとも不均一に分散した平面を有し、現像スリープ外周表面積 $S = \pi \times \text{スリープ直径} \times (2R) \times \pi \times \text{現像利通率}$ (1) に対して、該平面の面積占有率が5~80%、より好ましくは10~60%となるように制御される。該占有率を上記範囲とすることにより、トナー相持体上のトナーとの接触面積と搬送能力のバランスが良好なものとなる。また、速度に平面を有しているのトナー層を滑動したとき、トナー相持体表面の自己クリーニング性も向上し、トナーの固着等の汚染が防止される。上記の如き効果は、トナーの粒径が小粒化する程有効なものとなる。

【0056】図4に本発明に好適なトナー相持体（現像スリープ）の構成の一例を示す。図4(a)に示すように、現像スリープの長手方向（回転軸方向）に対して平行に、行にすじ状に粗れた面が自相によって観察される。図4(b)において、2Rは現像スリープの外径、2rは凹部径で、2R'は現像スリープ外周表面に形成された凹部先端部を結んだ平均径を意味する。図4(c)は、図4(b)の詳細な説明をするための拡大図で、曲線4-1は、スリープ外径を表すその表面を示しており、ほぼなめらかな曲線となる平面を意味している。また、4-4はスリープ外径表面に形成された凹部を意味しており、図に示されているように先端部が細かくなった形状を呈しているが、これに比べて先端部が平坦であるような構造の部全体が井戸形構造であっても構わない。

【0057】凹部における表面粗度 R_z (μm) は0.1~10、好ましくは0.2~8.0であることが望ましい。ここで言う表面粗度 R_z は、前出の「JIS B0601」による十点平均粗さ (μm) に相当する。

【0058】また、図4(c)における λ は、上記凹部間の平均ピッチであり、 $\lambda = 1 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、前出の表面粗さ測定器等で測定される。

【0059】上記構成の現像スリープは、絞りごき法 (Drawing & Ironing 法) 等により好適に製造することが出来る。一例として図5の概略的大図に見られる様に微細な平面形状と凹部が配列されており、現像スリープ長手方向に対して微細な凹部が全域にわたって存在し、平面状態を形成した表面に凹部のみが不規則に存在する。これによりトナーの帯電性と搬送性が向上する。

【0060】本発明における現像スリープの表面粗さ形状は、前記D-1法による加工工程でのダイスの硬度、表面粗さ、形状や潤滑油のグレートなどによって凹部の状態を制御出来、所望のものを得られる。

【0061】D-1法による絞り加工工程では、図7で示されるようにケイ素、鉄、マンガンを含有させたアルミニウム合金の板を押え73によって円開口を

を静電場現像相持体の表面移動速度に対して1.05~3.0倍となるように設定することで、該トナー相持体上のトナー層は適度な搬送効果を受けるが、静電場の受取再現が良好なものとなる。

【0048】該トナー相持体の表面移動速度が、静電場現像相持体の表面移動速度に対して1.05倍未満であるとき、該トナー層の受ける搬送効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ画像現象、広い面積にわたって多くのトナーを必要とする画像を現像する場合、静電場へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる帯電の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー相持体へのトナー面層が剥離、促進され、好ましくない。

【0049】本発明では、トナー相持体の表面粗度 R_a (μm) を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0050】該表面粗度 R_a を1.5以下とすることでトナー相持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー相持体上のトナー層を滑動化する共に、該トナー相持体とトナーの接触回数が多くなるが、該トナーの帯電性も改善されるので相対的に面層が向上する。

【0051】該トナー相持体の表面粗度 R_a が1.5を超えると、該トナー相持体上のトナー層の滑動性が困難となるばかりでなく、トナーの帯電性が改善されないで面質の向上は望めない。

【0052】本発明において、トナー相持体の表面粗度 R_a は、JIS表面粗さ「JIS B0601」に基づき、表面粗さ測定器 (サーフコグダグSE-30H、株式会社小坂研究所製) を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ a として2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦断面の方向をY軸、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表わした時、式によって求められる λ をマイクロメートル (μm) で表わしたものをいう。

【0053】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0054】本発明に用いられるトナー相持体としては、たとえばステレンス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また、必要に応じて表面を金属、樹脂等のコーティングしても良く、樹脂や金属膜、カーボンブラック、帯電抑制剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0055】更に、本発明に用いられるトナー相持体の表面粗さ形状を以下の如く制御することで本発明の画像

11
割合N (個数%) との関係が、 $3.5 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 2.6$ となるように調整した上で、現像領域におけるトナー相持体の表面移動速度を、静電場現像相持体の表面移動速度に対して1.05~3.0倍と高く設定することにより、速度、硬度の調整による影響が少なく、常に安定した均一な帯電量のトナーコート層が得られ、ブロッカが発生せず、カブリが少なく、細線の再現性に優れ、飛び散り、尾引きのない高品位な画像が長期の耐久において安定に得ることができ。

【0041】また、高速のプロセスとードで本発明の構成を適用しても、トナー相持体、静電場現像相持体へのトナー搬送等による劣化やトナー自体の劣化が少なく、非常に安定した耐久性を示す。

【0042】以上の如き効果が得られる理由は、必ずしも明確ではないが以下のようには推定される。

【0043】すなわち、本発明に係るトナー相持体の表面粗度 R_a (μm) を1.5以下とすることで、該トナー相持体上のトナー層が滑動化される。この時、該トナー上のトナー層中のトナーの境界面が滑動化する中で、トナー層中に帯電することなくシャープなトリが分布を呈する。また、該トナー相持体上のトナー層は滑動化されているが、該トナー相持体表面の移動に伴い、相対的に搬送効果を受けることが可能となり、該トナーは結集を生じることなく、該トナー相持体上で滑動に短い連立を形成する。これにより、上記の如き帯電の問題は未然に防止・抑制され、悪質な画像形成が抑制された。

【0044】本発明では、トナー相持体上に形成されるトナーの単位面積当たりのコート量を該トナー相持体の表面粗度 R_a (μm) と後述するトナー層規制手段により、

$w / \rho = 0.0, 2 \sim 0.8$

【w: トナー相持体表面1 cm^2 あたりのトナーコート重量 (mg)

ρ: トナー真密度 (g/cm^3)] と極めて少量となるように設定する。

【0045】トナー相持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量と、トナー真密度の関係 w / ρ が0.2未満の場合は、トナー相持体上のトナーの帯電が過剰となるため、スリープとトナーとのコンタクトが深まり、現像が困難となり画像濃度低下を生じる。また、ブロッカ現象やスリープブロッカ現象を引き起こし易くなり、画像上のトナーの尾引きや飛び散りが改善されず好ましくない。

【0046】なお、トナー真密度は株式会社自動設計 (アキエック1330、鳥越製作所 (株) 社) により測定した。

【0047】本発明では、トナー相持体の表面移動速度

形成方法に好ましく用いられる。すなわち、該表面粗さ形状がその外周径を決定する面に拘り、凹部を有した平面粗さからなり、該粗さが少なくとも不均一に分散した平面を有し、現像スリープ外周表面積 $S = \pi \times \text{スリープ直径} \times (2R) \times \pi \times \text{現像利通率}$ (1) に対して、該平面の面積占有率が5~80%、より好ましくは10~60%となるように制御される。該占有率を上記範囲とすることにより、トナー相持体上のトナーとの接触面積と搬送能力のバランスが良好なものとなる。また、速度に平面を有しているのトナー層を滑動したとき、トナー相持体表面の自己クリーニング性も向上し、トナーの固着等の汚染が防止される。上記の如き効果は、トナーの粒径が小粒化する程有効なものとなる。

【0056】図4に本発明に好適なトナー相持体（現像スリープ）の構成の一例を示す。図4(a)に示すように、現像スリープの長手方向（回転軸方向）に対して平行に、行にすじ状に粗れた面が自相によって観察される。図4(b)において、2Rは現像スリープの外径、2rは凹部径で、2R'は現像スリープ外周表面に形成された凹部先端部を結んだ平均径を意味する。図4(c)は、図4(b)の詳細な説明をするための拡大図で、曲線4-1は、スリープ外径を表すその表面を示しており、ほぼなめらかな曲線となる平面を意味している。また、4-4はスリープ外径表面に形成された凹部を意味しており、図に示されているように先端部が細かくなった形状を呈しているが、これに比べて先端部が平坦であるような構造の部全体が井戸形構造であっても構わない。

【0057】凹部における表面粗度 R_z (μm) は0.1~10、好ましくは0.2~8.0であることが望ましい。ここで言う表面粗度 R_z は、前出の「JIS B0601」による十点平均粗さ (μm) に相当する。

【0058】また、図4(c)における λ は、上記凹部間の平均ピッチであり、 $\lambda = 1 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、前出の表面粗さ測定器等で測定される。

【0059】上記構成の現像スリープは、絞りごき法 (Drawing & Ironing 法) 等により好適に製造することが出来る。一例として図5の概略的大図に見られる様に微細な平面形状と凹部が配列されており、現像スリープ長手方向に対して微細な凹部が全域にわたって存在し、平面状態を形成した表面に凹部のみが不規則に存在する。これによりトナーの帯電性と搬送性が向上する。

【0060】本発明における現像スリープの表面粗さ形状は、前記D-1法による加工工程でのダイスの硬度、表面粗さ、形状や潤滑油のグレートなどによって凹部の状態を制御出来、所望のものを得られる。

【0061】D-1法による絞り加工工程では、図7で示されるようにケイ素、鉄、マンガンを含有させたアルミニウム合金の板を押え73によって円開口を

を静電場現像相持体の表面移動速度に対して1.05~3.0倍となるように設定することで、該トナー相持体上のトナー層は適度な搬送効果を受けるが、静電場の受取再現が良好なものとなる。

【0048】該トナー相持体の表面移動速度が、静電場現像相持体の表面移動速度に対して1.05倍未満であるとき、該トナー層の受ける搬送効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ画像現象、広い面積にわたって多くのトナーを必要とする画像を現像する場合、静電場へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる帯電の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー相持体へのトナー面層が剥離、促進され、好ましくない。

【0049】本発明では、トナー相持体の表面粗度 R_a (μm) を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0050】該表面粗度 R_a を1.5以下とすることでトナー相持体の有するトナー粒子の搬送能力を抑制し、該トナー相持体上のトナー層を滑動化する共に、該トナー相持体とトナーの接触回数が多くなるが、該トナーの帯電性も改善されるので相対的に面層が向上する。

【0051】該トナー相持体の表面粗度 R_a が1.5を超えると、該トナー相持体上のトナー層の滑動性が困難となるばかりでなく、トナーの帯電性が改善されないで面質の向上は望めない。

【0052】本発明において、トナー相持体の表面粗度 R_a は、JIS表面粗さ「JIS B0601」に基づき、表面粗さ測定器 (サーフコグダグSE-30H、株式会社小坂研究所製) を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ a として2.5mmの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦断面の方向をY軸、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表わした時、式によって求められる λ をマイクロメートル (μm) で表わしたものをいう。

【0053】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0054】本発明に用いられるトナー相持体としては、たとえばステレンス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また、必要に応じて表面を金属、樹脂等のコーティングしても良く、樹脂や金属膜、カーボンブラック、帯電抑制剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0055】更に、本発明に用いられるトナー相持体の表面粗さ形状を以下の如く制御することで本発明の画像

11
割合N (個数%) との関係が、 $3.5 - D_4 \times 5 \leq N \leq 180 - D_4 \times 2.6$ となるように調整した上で、現像領域におけるトナー相持体の表面移動速度を、静電場現像相持体の表面移動速度に対して1.05~3.0倍と高く設定することにより、速度、硬度の調整による影響が少なく、常に安定した均一な帯電量のトナーコート層が得られ、ブロッカが発生せず、カブリが少なく、細線の再現性に優れ、飛び散り、尾引きのない高品位な画像が長期の耐久において安定に得ることができ。

【0041】また、高速のプロセスとードで本発明の構成を適用しても、トナー相持体、静電場現像相持体へのトナー搬送等による劣化やトナー自体の劣化が少なく、非常に安定した耐久性を示す。

【0042】以上の如き効果が得られる理由は、必ずしも明確ではないが以下のようには推定される。

【0043】すなわち、本発明に係るトナー相持体の表面粗度 R_a (μm) を1.5以下とすることで、該トナー相持体上のトナー層が滑動化される。この時、該トナー上のトナー層中のトナーの境界面が滑動化する中で、トナー層中に帯電することなくシャープなトリが分布を呈する。また、該トナー相持体上のトナー層は滑動化されているが、該トナー相持体表面の移動に伴い、相対的に搬送効果を受けることが可能となり、該トナーは結集を生じることなく、該トナー相持体上で滑動に短い連立を形成する。これにより、上記の如き帯電の問題は未然に防止・抑制され、悪質な画像形成が抑制された。

【0044】本発明では、トナー相持体上に形成されるトナーの単位面積当たりのコート量を該トナー相持体の表面粗度 R_a (μm) と後述するトナー層規制手段により、

$w / \rho = 0.0, 2 \sim 0.8$

【w: トナー相持体表面1 cm^2 あたりのトナーコート重量 (mg)

ρ: トナー真密度 (g/cm^3)] と極めて少量となるように設定する。

【0045】トナー相持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量と、トナー真密度の関係 w / ρ が0.2未満の場合は、トナー相持体上のトナーの帯電が過剰となるため、スリープとトナーとのコンタクトが深まり、現像が困難となり画像濃度低下を生じる。また、ブロッカ現象やスリープブロッカ現象を引き起こし易くなり、画像上のトナーの尾引きや飛び散りが改善されず好ましくない。

【0046】なお、トナー真密度は株式会社自動設計 (アキエック1330、鳥越製作所 (株) 社) により測定した。

【0047】本発明では、トナー相持体の表面移動速度

存すると可塑効果を増大させる。該ワックス成分のみならず、他のトナー構成材料の分散速度が速くなる反面、該ワックス成分の再結晶の成長や粗大化も容易となる。そこで、トナー製造時に、該ワックス成分の分散前後の残存溶剤や未反応モノマーの存在量を制御することにより、塑性粒子粉末の良好な分散状態とその状態での長期安定化を達成することが可能となり、トナーの諸特性が格段に向上する。また、画像形成装置とのマッチングも優れたものとなる。

[0076] 本発明において、トナー中の残存成分の定量方法については、①熱天秤等により、加熱時の重量減少量として測定する熱重量測定 (TG) を用いる方法、②ガスとして測定する熱重量測定 (TG) を用いる方法等の公知の方法を適用することになる。これらの中でも GPC を用いる方法は、トナー用バインダー樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分を定量的に測定する場合には、特に有効な方法である。

[0077] 本発明において、トナー中の残存成分を T G により定量的に測定する場合、サンプルを 200℃まで加熱した後に観察される加熱減量より求められる。具体例を以下に記す。

[0078] (TG の測定条件)

装置 : TGA-7, PE7700 (パーキンエルマー社製)

昇温速度 : 10℃/min

測定環境 : N₂ 雰囲気下

[0079] また、トナー組成物やバインダー樹脂中の樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分等を GPC を用いて定量的に測定する場合の具体例を以下に記す。

[0080] (GPC の測定条件)

装置 : GC-14A (島津製作所社製)

カラム : 溶剤シリカキヤピラリカラム (J&W SCIENTIFIC社製)

(サイズ) : 3.0mm×0.249mm、液相 : DBWA X、孔径 : 0.25μm

試料 : 2.55mg の DMF を内部標準品入り溶剤をつ 100ml のアセトンを加えて内部標準品入り溶剤をつくる。次に現像剤 400mg を上記溶剤で 10ml の溶剤とする。30分間超音波波とろ過にかけた後、1時間放置する。次に、0.5μm のフィルターで濾過する。打ち込み試料量は 4μl とする。

[0081] 検出器 : FID (スプリット比 : 1 : 20)

を上記の如き範囲に調整することにより、前記のトナー組成体、並びに、該トナー組成体の設定条件とのマッチングが非常に良好なものとなる。

[0070] トナーの平均粒径及び粒径分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においては、コールターマルチサイザー 11 型 (コールター社製) を用いて行った。

[0071] 電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約 1% NaCl 水溶液を調整する。例えば、ISOTO N (R)-11 (コールター・サイエンス・インフィニティ・パナ社製) が使用できる。測定方法としては、前記電解液 1.00~1.50ml 中に分散剤として、界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼン系ホルボン酸を、0.1~6ml 加え、さらに測定試料を 2~20mg 加え、1~6ml 加え、さらに測定試料を 2~20mg 加え、分散剤を調整した電解液は、超音波分散器で約 1~3 分分散処理を行い、前記測定装置により、パーセーターとして 100μm パーセーターを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径 D_4 (μm) : 各チャネルの中央値からチャネル値の代表値とする、並びに、個数分布から求めた個数基準による 3.17μm 以下の粒子の存在割合 N (個数%) を求めた。

[0072] 本発明の画像形成方法では、トナー組成物中の残留成分含有量を調整し、後述する特定のワックスを添加することにより、微小ドット画像再現性に優れたカブリのない安定した良好な画像を長期にわたって形成し得ることが可能となる。また、同時に、低温度硬化を達成すると共に、広い定着領域を得ることが出来る。すなわち、トナーに固まると同時に、定着性が好ましく引き出されることと、画像形成装置とのマッチングに非常に優れたのである。

[0073] この場合、トナー中の残留成分は、0.1重量%未満となるように制御される。好ましくは、0.05重量%未満である。更に好ましくは、0.02重量%未満である。

[0074] 本発明において、残留成分とは、後述するバインダー樹脂組成物の製造時に用いる溶剤や未反応モノマーは、未反応モノ、未反応モノマーから派生する低分子の副反応物、例えばスチレンの酸化分解から生じるベンズアルデヒドや安息香酸、更には他のトナー構成材料中に残留する低分子成分やトナー製造時に発生する低分子成分成分が含まれる。この中でも特に樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分は、トナー組成物を部分分解して可塑化することが多い。本発明の如くトナー一担持体上のトナー層を極めて薄層化する際には画像形成装置から受ける外力に対し、トナーの機械的強度を高めておくことが望まれるが、トナーの低温定着性や現像特性にも配慮を要する。トナー中の残留成分含有量が

0.1重量%を超えた状態で後述するワックス成分と共

誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、フィニッシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体が挙げられ、誘導体は酸化物や、ビニル基モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

[0086] その他のワックスとしては、アルコール及びその誘導体、脂肪族及びその誘導体、アミド、エステル、ケトン、環化し、及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロ系ワックスも利用できる。前記誘導体には、ケン化物、塩、アルキレンオキシド付加物、エステルが含まれる。

[0087] 中でも好ましく用いられるワックスは、アルキレンを基座下でラジカル重合またはチーグラ-触媒を用いて重合した低分子量のポリアルキレン及びこの時の副生成物、高分子量のポリアルキレンを部分分解して得られる低分子量のポリアルキレン；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留分、或いはこれらに水素を添加して得られる炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されている。或いは、直鎖状のアルコール、アルコール誘導体、脂肪族、アミド、エステル、或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪族の不飽和性を予め除去してあるものも好ましい。

[0088] 特に好ましいものは、チーグラ-触媒でエチレンの如きアルキレンを重合したもの及びこの時の副生成物、フィニッシュワックスも本発明に好ましく用いられる。また、部分分解後、酸化やブロック共重合、グラフ変性を行ってもよい。例えば、これらの方法で、低分子量を除去したもので、低分子量を抽出したもの、更にこれらから低分子量を除去したものなどの任意の分子量分布を持つものである。

[0089] 本発明に係るトナーに低分子量のワックス成分を添加することは、本発明の好ましい形態の一つである。これらの低分子量ワックス成分は、重量平均分子量 (Mw) は 3 万以下、好ましくは 1 万以下のものが望ましい。更に好ましくは、Mw が 400~3,000、数平均分子量 (Mn) が 200~2,000、更に Mw/Mn が 3.0 以下であることが望ましい。

[0091] このような分子量分布を持たせることにより、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来る。すなわち、上記範囲より分子量が小さくすると熱的影響や機械的影響を過度に受け易く、耐オフセット性や保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子量が大

きくなると、炭化化合物の添加効果が消失するだけでな

キャリアガス : N₂ ガス

オープン温度 : 70℃→220℃ (70℃で 2 分待機後、5℃/分の割合で昇温)

注入口温度 : 200℃

検出器温度 : 200℃

検出器の構成 : サンプル溶液と同様の DMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標準品 DMF の重量比/面積比を求め、

[0082] 本発明に好適なワックス成分は、示差走査熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時に 70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度が 90℃以下の範囲に降温時の最大吸熱ピークを有することを特徴とする。

[0083] 昇温時の DSC 曲線において、上記温度領域で該ワックス成分が溶解することによりトナー製造時には、前記残留成分と共存することにより、バインダー樹脂に過度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとより、均一に分散した該ワックス成分による可塑効果が効果的に発現され、定着領域の確保、更にはトナーの現像特性が向上する。

[0084] 一方、降温時の DSC 曲線では、該ワックス成分の凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観察される。この発熱ピークが昇温時の吸熱ピークに近い温度領域に存在することは該ワックス成分がより均質であることを示しており、この差を小さくすることにより、該ワックス成分の熱的安定性が向上する。同時に、温度の可塑効果を抑制することが出来る。したがって、本発明に係るワックス成分は、該ワックス成分を含有するトナー組成物が定着装置で加熱された際、後述するバインダー樹脂を同時に可塑化するため、低温度硬化に大きく貢献し、該バインダー樹脂との相乗効果により可塑性を効果的に発現することができ、低温度硬化性と耐高温オフセット性の両方を同時に達成することが可能となる。また、均質な状態のワックス成分が分散することで現像希微に阻害を受けず、トナーの現像特性が更に優れたものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再結晶速度が速く、相分離を起こし易いので、トナー中の成分下、画像形成装置から受ける外力によるトナー劣化、更には長期保存によるワックス成分のブルーミング等の問題を招いていたが、前述した様にトナー組成物中の残留成分の残存量を精密に制御することによって解決される。ばらばら、該ワックス成分の分散前のトナー組成成分に含まれる残留成分量を制御することにより、各トナー構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの諸特性が格段に向上した。

[0085] 本発明に好ましく用いられるワックスは、次のようなワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその

ことである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が1.5、 $0\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸着性、帯電性に悪影響を及ぼす。

[0161] 本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性は、その表面における細孔が大きく関与しており、細孔容積をコントロールすることが最も重要であることを見出した。磁性酸化鉄粒子の全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 、 $0.1 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 、より好ましくは、 $8.0 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ であることが好ましい。

[0162] 磁性酸化鉄粒子の表面全細孔容積が $7.0 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保持能力が著しく低下する。そのため、低湿度の環境において、磁性酸化鉄を含有している磁性トナーは、チャージアプシヤすく、画像濃度低下を生じやすい。

[0163] 全細孔容積が $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ を超える場合、結着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒子から磁性酸化鉄粒子が脱落し、その結果として、画像濃度低下等の悪影響を与えやすい。さらには、磁性酸化鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性に大きく影響を与えている。磁性トナーの表面水分量は、トナーの環境において、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナー一は、放置により吸湿しやすくなり、帯電量の低下を生じ、その結果、画像濃度低下を生じやすい。

[0164] さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、表面の細孔分布において、細孔径 20 A 未満の細孔(ミクロポア)の全比表面積が、細孔径 20 A 以上(メソポア・マクロポア)の細孔(メソポア)の全比表面積以下となることが好ましい。

[0165] 磁性酸化鉄粒子の表面細孔径は、水の吸着に影響が及ぼり、小さな細孔の割合は、吸着水が脱着しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径 20 A 未満の細孔の全比表面積が、細孔径 20 A 以上の細孔の全比表面積を超える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、より多く存在することとなり、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて、特に高湿度下の長期放置において帯電粒子が著しく低下し、さらには帯電特性の回復が困難である。

[0166] 本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の表面構造を上記の如く制御することで、磁性酸化鉄粒子の吸着ガスにより吸着等阻害において吸着側と脱着側の等阻害にヒステリシス(すなわち、磁)が、位置の相対圧における吸着等阻害の吸着ガス濃度が4%以下とすることが可能となる。

[0167] 磁剤による吸着等阻害にヒステリシス(すなわち、磁)を生じさせることは、その細孔において細孔入口が狭く、内部の細孔が広がっているインクがトル

タイプの細孔を有しているものであり、吸着した物質(水)が脱着しにくい構造となり、磁性酸化鉄粒子を含有するトナーにおいて、特に高湿度下の帯電特性に悪影響を及ぼすものである。また、上記の如き表面処理方法を用いた場合、反応性表面改質剤の磁性酸化鉄粒子表面への吸着状態が均一なものとならない。

[0168] 本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容積、細孔径 20 A 未満の細孔の全比表面積、細孔径 20 A 以上の細孔の全比表面積、及び、磁剤ガスによる吸着等阻害は次のように求める。

[0169] 測定装置としては、全自動ガス吸着装置：オートソーブ1(湯浅アイオニクス(株)社製)を使用し、吸着ガスに窒素を用い、相対圧力 $0 \sim 1.0$ まで吸着40ポイント及び脱着40ポイントの測定を行い、d B Boettのt-プロット法、kolvin式及びB. J. H法により細孔分布を計算し、それぞれ求める。サンプリングの前処理としては、 50°C まで10時間の脱気を行う。

[0170] 以上のように、表面構造を精密に制御した磁性酸化鉄粒子粉末を高加した磁性トナーを用いることにより、トナー担持体上のトナー層を薄層化し、高速回転させるような通常の使用条件においても、良好な帯電特性を維持しプロセッサ現象やスリブゴースト現象、更に、トナー自体の劣化を未然に防ぎ、高品質な画像を得ることが可能となる。

[0171] 本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子重量分布において、分子重量 $2,000 \sim 3$ 万の領域にメインピークを有する分子重量5万未満の低分子重量成分と分子重量10万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子重量5万以上の高分子重量成分からなるものがある。

[0172] 結着樹脂のメインピークの分子重量が2000未満の場合、又は、分子重量10万以上の領域にサブピーク、もしくは、ショルダーを形成しない場合、トナーの機械的強度が低下する為、トナーが劣化し易くなる。この為、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、トナーの耐オフセット性も満足なものとならない。特にメインピークのピーク分子重量が2,000未満の場合には、上記の如きワックス成分による可塑性が急激なものとなるため、耐高湿度オフセット性や帯電性に重大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの摩擦帯電も不均一なものとなり、帯電特性も悪化する。一方、ピーク分子重量が3万を超える特性と、細孔ワックス成分や他のトナー構成材料の分散状態が良好化しているため、帯電特性は向上するものの、定着性が十分なものとならない。また、粉砕法等によりトナーを製造する場合に生産性の低下を招く。

[0173] すなわち、結着樹脂成分のGPCの分子重量分布を上記のように特定することにより、トナーとし

て求められる帯電性のバランスを取り易くすることが出来る。

[0174] また、本発明に係るトナーの結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子重量分布において、分子重量1,000以下を示す低分子重量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子重量100万以上を示す高分子重量成分の面積比を0.5~25%とすることで本発明の画像形成方法とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子重量1,000以下を示す低分子重量成分の面積比が15%を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上記の如き問題により顕著となる。更には、トナー担持体やドラム表面へのトナー融着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子重量100万以上を示す高分子重量成分が0.5%未満の場合、他のトナー構成材料の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低湿度環境下での画像カブリや高湿度環境下での画像濃度低下が顕著なものとなる。特に上述の如きワックス成分を用いた場合、急激に可塑性が進行するため、上記の如き問題により顕著となる。逆にTHF不溶分や分子重量1000以上の高分子重量成分が25%を超えて存在すると、低湿度下やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩擦帯電が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に結着樹脂等により外部的に力を加えても、機械的剪断力による高分子量の切断を生じ、低湿度下と耐高湿度オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。

[0175] これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微細化したため、高比量の磁性微粒子の均一分散を必要とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

[0176] 更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子重量分布において、分子重量100以上の領域に相当する高分子重量成分が、多官能性重合開始剤、及び/又は、多官能性不飽和単量を用いて得られた重合体を用いることで、低湿度下と耐高湿度オフセット性を高度に達成しつつ、そのパランスを向上させることが出来る。

[0177] 本発明者等は、この理由を下記のように考えている。

[0178] すなわち、THFに可溶性や可塑性、もしくは分枝構造を有する前記高分子重量成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の帯電性重合体と比較して加熱時のトナーの溶解性を高めることなく、半溶融状態のトナーの弾性を維持することが出来る。また、前記ワックス成分とのマッチングが良好で、可塑性

された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低湿度下と耐高湿度オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子重量成分を添加することで、トナー製造時に耐高湿度下を越えることにより局部的に相分離した前記低分子重量成分やワックス成分により可塑性化された低溶解度部分との粘着差を解消し、トナー組成物に均一な融合力を享受することができ、トナー組成物に均一分散状態が相対的に良好し、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を損傷することのできる、画像形成装置から受ける外力に對しても劣化を抑制することが可能となり、画像形成装置とのマッチングも容易となる。

[0179] 本発明において結着樹脂成分の分子重量分布はGPCにより次の条件で測定される。

[0180] (樹脂のGPCの測定条件)

装置：GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム：KF801~7 (ショウデックス社製)の7連

温度： 40°C

溶媒：THF

流速： 1.0 ml/min

試料：濃度 $0.05 \sim 0.6$ 重量%の試料を 0.1 ml 注入

[0181] また、試料は以下のようにして作製する。

[0182] 試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分攪拌しTHFと良く混ぜ(試料の含有率がくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプリング処理フィルター(ポアサイズ $0.45 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、たとえば、マイシヨリディスタH-25-5、東ソー社製、エキクロディスク25CR、グルマインサイエンス、ジャパン社製)などを利用して、通過させたものを、GPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

[0183] 以上条件で測定し、試料の分子重量分布にあたっては当分散がリスチレン標準試料により作成した分子重量校正曲線を使用する。

[0184] 本発明に係るトナー組成物は、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。具体的に、樹脂組成物基盤で5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

[0185] 本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分(実質的に結着樹脂)の重量割合を示し、樹脂成分を含む樹脂組成物の重量を示すパラメータとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

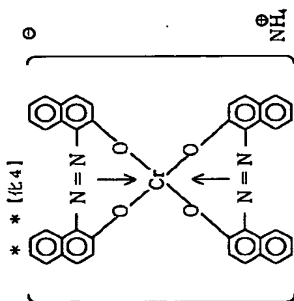
[0186] 即ち、トナーサンプル $0.5 \sim 1.0\text{ g}$ を秤量し(W_g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製N_o.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF $100 \sim 200\text{ ml}$ を用いて6時間抽出

43

[0240]

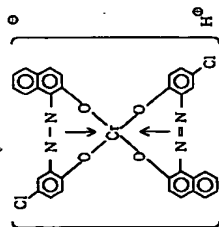
錯体 [I] - 1

(23)

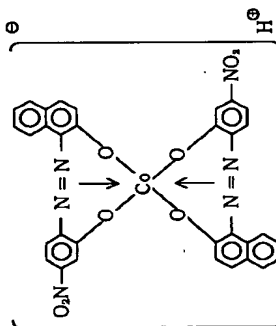


[0241]
[化5]
錯体 [I] - 2

* [0242]
※ [化6]

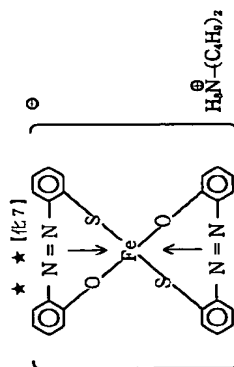


錯体 [I] - 3



[0243]

錯体 [I] - 4

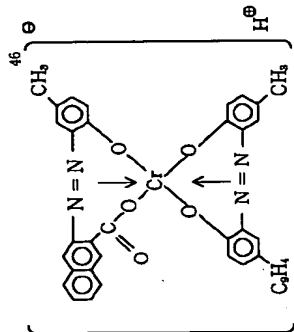


[0244]

[化8]

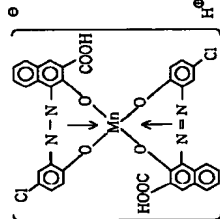
錯体 [I] - 5

(24)

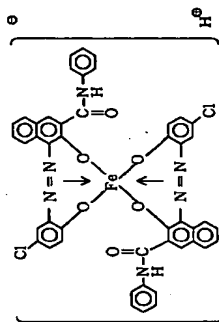


[0245]
[化9]
錯体 [I] - 6

* [0246]
* [化10]

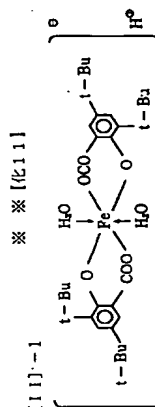


錯体 [I] - 7



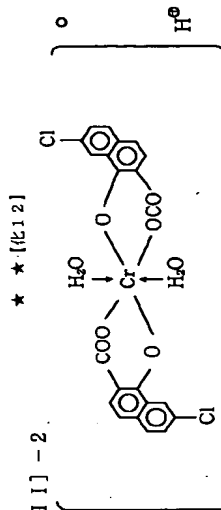
[0247]

錯体 [I] - 1



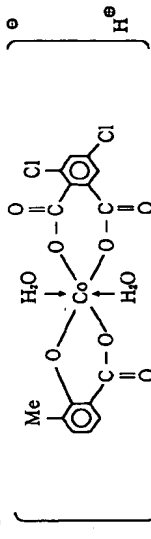
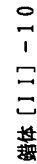
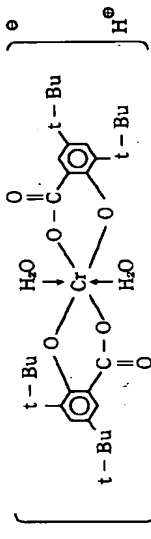
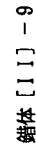
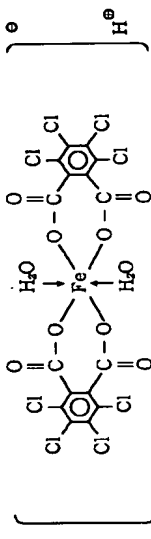
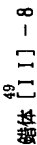
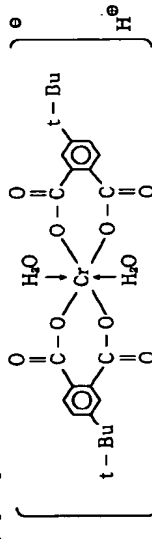
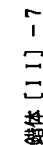
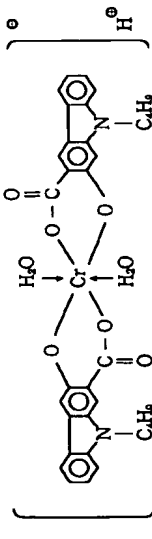
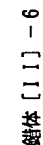
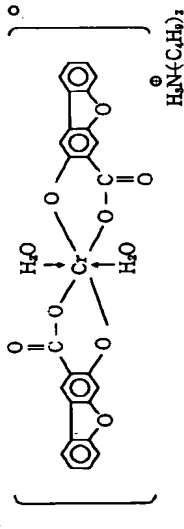
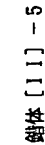
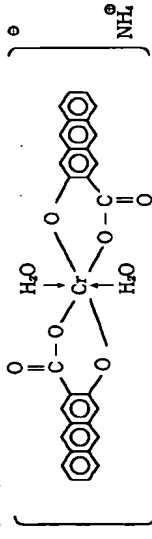
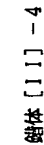
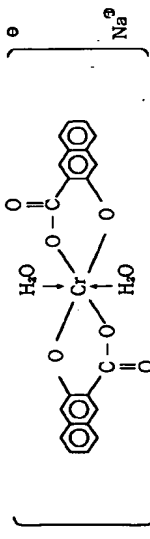
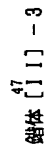
[0248]

錯体 [I] - 2



[0249]

[化13]



【0257】これらの金属錯体は、単独でも或いは2種以上組み合わせる事が可能である。

【0258】上配金属結体を荷電制御剤として用いる場合、添加量は上述した様に良好な導電性電性を保持しつつ、上配荷電制御剤による現象スリープ基面の汚染によらずに現像の低下及び曝露安定性の低下といった弊害を最小限に抑えるために結着剤量100重量部に対して、0.1～5重量部の硬化剤が好ましい。

0.1~5重量部の添加量が好ましい。〔0259〕また、本発明の磁性トナーには、荷電安定剤、分散剤、流動性向上剤、無機微粉体を含むことが好ましい。例えば疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えれば、シリカ微粉体あるいは、酸化チタン微粉体を混入させることが好ましい。

【0260】本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる「乾燥シリカ」と称される無定形シリカ及び結晶性シリカ等から製造される無定形シリカの両方を使用可能であるが、表面及び内部におけるシリル基の割合なく、製造経路のない無定形シリカの方が好ましい。

【0261】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するに
は、シリカ微粉体と区別あるいは物理吸着する有機ケイ
素化合物などで化学的に処理することによって付与され
る。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸

気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0262】 疎水化処理に使用されるアランカップリンが剤としては、例えばヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アシルメチルクロロシラン、アシルフェニルシラン、ベンジルメチルクロロシラン、ブタジメチルクロロシラン、8-クロロエチルトリクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルメチルクロロシラン、トリオルガノシラン、クロロメチルメチルクロロシラン、トリクロロメチルクロロシラン、トリメチルシリルメチルクロロシラン、トリクロロメチルシリルクロロシラン、ヒニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメチルシラン、ジフェニルエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルトリメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルトリメチルジシロキサンが挙げられる。

【0263】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30～1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコ

チストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコ

[illegible]

【0294】〔磁性酸化鉄粒子の表面被覆処理の実施例〕
の粒子表面を酸シリル化剤で被覆処理を施し、本発明の磁性粒子粉末（A）を得た。

磁性酸化鉄粒子 (a) の表面電置処理の実験例
磁性酸化鉄粒子 (a) 100重量部とシリル化剤として
ジメチルトリメトキシシラン0.3重量部をシンブロン-
シックスマスマー投入到し、50-60℃の温度範囲で
4.5分間作用することにより、磁性酸化鉄粒子 (a)
102951得られた磁性粒子粉末 (A) のBET比表面積は9.8 (m²/g)、堆密度は、1.15 (g/cm³) であり、処理前の磁性酸化鉄粒子 (a) の屋す
る値とほぼ同等であった。また、磁性特性にも変化は見
50

【0296】 磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m) の表面被覆

【0297】この時の主要製造条件と得られた磁性粒子粉末の諸特性を表2に示す。

[0298]

び、条件を種々変化させ、本発明の磁性粒子粉末(B)＊

[illegible]

【0299】次に、本発明に用いられるワックス成分の内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に 50 【0300】すなわち、C₅₀の高級アルコールを75wt

1%含有するポリエチレンワックス<A>、C₃₀の高級アルコールを主成分とするワックス<a>、ポリエチレンの熱分解より得られたワックス、及び、ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス<c>である。

[0301]

化物質を分別することにより得られたワックス<D>、

チターゲラ触媒により低圧重合した炭化水素を分別する*

ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSCデータ		GPCデータ		内 容
	融点 (°C)	昇温時 最大吸熱対応温度 (°C)	Mw	Mn	Mw/Mn
< A >	99	96	3 870	440	1.98
< B >	78	74	520	240	2.17
< C >	106	97	910	340	2.68
< D >	111	115	4 1300	990	1.31
< E >	120	127	2050	1350	1.51
< a >	68	64	4 400	180	2.22
< b >	125	113	3200	750	4.27
< c >	140	100	7100	170	4.18

[0302] [結着樹脂の製造例] 本発明の水性トナー

に好適な結着樹脂 (樹脂組成物) の製造例を述べる。

[0303] 樹脂組成物の製造例1

低分子重合体 (L-1) の合成

ガラス製オートクレープ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、

密封し、200℃まで昇温させた。

[0304] 同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン

87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び

ジ-tert-ブチルパーオキシド2重量部の混合液

を投入し、攪拌しながら減圧下で、1時間半減

圧で乾燥させた。得られた低分子重合体 (L-1) を分析

したところ、Mw=8, 500, Mn=4, 300, P

Mw=7, 000, Tg=60℃であった。

50 重合体 (H-1) の樹脂 (AV=8, 0) の2倍当量の

NaOH水溶液を投入し、2時間攪拌を行った。

[0309] 低分子重合体 (H-1) を蒸留し、水

洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、M

n=11万、PMw=120万、Tg=60℃であっ

た。

[0310] バインダーの製造

4つコラスコ内に、キシレン100重量部、上記高

分子重合体 (H-1) 30重量部、前記ワックス成分

A (代表される構造式がCH₃(CH₂)₄₈CH₂OHで

表される高級アルコール系ワックス) 7重量部とを投入

し、昇温して還流下で攪拌し、予備溶解を行う。この状

態で12時間保持した後、高分子重合体 (H-1) と

ワックス成分Aとの均一な予備溶解液 (Y-1) を得

た。この予備溶解液中の固形分のTgは55℃であっ

た。

[0311] 上記予備溶解液 (Y-1) と低分子重合

体 (L-1) の均一溶液280重量部を還流下で混合

した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を希延、固化後粉

砕してトナー用樹脂組成物 (I) を得た。樹脂組成物

(I) の分子量を測定したところ、7, 000と115

万にピークを有し、Mw/Mnは4.9、Tgは57℃で

あった。

[0312] また、樹脂組成物 (I) の揮発成分量

は、0.13重量%、残留キシレン量は990ppm、

未反応スチレン量は80ppmであった。

[0313] 更に、この樹脂組成物の薄片をビデオマイ

クロスコープ (ワイルソン社製) で観察したところ、再

結晶もなく非常に良好な分散が確認された。

[0314] 樹脂組成物の製造例2

バインダーの製造

4つコラスコ内に、キシレン100重量部、上記高

分子重合体 (H-1) 30重量部を投入し、昇温して還

流下で12時間攪拌し、高分子重合体 (H-1) の均

一な溶解液を得た。

[0315] 上記溶解液を上記低分子重合体 (L-

1) の均一溶液280重量部と還流下で混合した後、溶

剤を留去し、得られた樹脂を希延、固化後粉砕してト

ナー用樹脂組成物 (II) を得た。

[0316] 樹脂組成物 (II) の分子量を測定した

ところ、7, 000と105万にピークを有し、Mw/

Mnは4.9、Tgは60℃であった。

[0317] また、樹脂組成物 (II) の揮発成分量

は、0.22重量%、残留キシレン量は1, 700pp

m、未反応スチレン量は300ppmであった。

[0318] 樹脂組成物の製造例3

低分子重合体 (L-2) の合成

ガラス製オートクレープ内にキシレン300重量部を投

入し、攪拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、

密封し、200℃まで昇温させた。

[0319] 同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレ

ン70重量部とジ-tert-ブチルパーオキシド2

重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間

保持し、重合を完了させ、低分子重合体 (L-2) 溶

液を得た。

[0320] この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下

で乾燥させ、得られた低分子重合体 (L-2) を分析

したところ、Mw=3, 500, Mn=2, 500、P

Mw=3, 000, Tg=60℃であった。

[0321] 高分子重合体 (H-2) の合成

4つコラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルア

ルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ス

チレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量

部、ジニルベンゼン0.001重量部、及び、1, 1

-ビス (ジ-tert-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5

-トリメチルクロロヘキサン (10時間半減期温度: 9

0℃) 0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とし

た。

[0322] フラスコ内に充分に加熱で置換した後、8

5℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間

保持した後、ベンジニルパーオキシド (10時間半減

期温度: 72℃) 0.1重量部を追加添加した。更に、

12時間保持して重合を完了した。

[0323] 低分子重合体 (H-2) を蒸留し、水

洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、M

n=15万、PMw=80万、Tg=60℃であった。

[0324] バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子重合体

(H-2) の溶解液を調製し、低分子重合体 (L-

2) 溶液280重量部と還流下で混合した後、溶剤を留

去し、得られた樹脂を希延、固化後粉砕してトナー用樹

脂組成物 (III) を得た。

[0325] 樹脂組成物 (III) の分子量を測定し

たところ、3, 100と81万にピークを有し、Mw/

Mnは4.9、Tgは58℃であった。

[0326] また、樹脂組成物 (III) の揮発成分

量は、0.27重量%、残留キシレン量は1, 900p

pm、未反応スチレン量は390ppmであった。

[0327] 樹脂組成物の製造例4

バインダーの製造

4つコラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪

拌しながら容器内を十分に加熱で置換した後、還流温

度まで昇温させた。

[0328] 同温度で還流状態を保ちながらスチレン4

重量部、アクリル酸-n-ブチル6重量部、及び、

1, 1-ビス (ジ-tert-ブチルパーオキシ) 3,

3, 5-トリメチルクロロヘキサン2重量部の混合液を

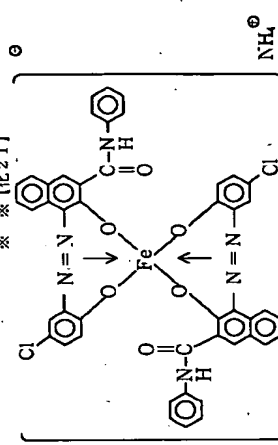
3時間かけて滴下した後、2時間重合させた。その後、

新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5

重量部、更に、tert-ブチルパーオキシ-2-エチ

ルヘキサン/エト-3重量部を添加し、追加重合を行っ

- 後、溶剤を留去し、得られた樹脂を乾燥、固化後粉砕してトナー用樹脂組成物 (I V) を得た。
- [0329] トナー用樹脂組成物 (I V) を分析したところ、25.000にピークを有し、1.6万にショルダーを形成し、 M_w/M_n は1.7、 T_g は60°Cであった。
- [0330] また、樹脂組成物 (I V) の揮発成分は、0.39重量%、残留キシレン量は2.700ppm、未反応スチレン量は900ppmであった。
- [0331] 樹脂組成物の製造例5
- バインダーの製造**
- 4つフロラスコ内に脱気水300重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子重量部 (L-2) 40重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル24重量部、ジビニルペンゼン11重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド4重量部の原液を加え、撹拌し懸濁液とした。
- [0332] フラスコ内に充分に攪拌で置換した後、80°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物 (V) を得た。
- [0333] 樹脂組成物 (V) の分子量を測定したところ、3.000にピークを有し、1.1万にショルダーを形成し、 M_w/M_n は2.3、 T_g は63°Cであった。
- [0334] また、樹脂組成物 (V) の揮発成分は、0.5重量%であったため、水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰り返して、揮発成分が0.04重量%、未反応スチレン60ppm、ベンゾアルデヒド量は30ppmにした。
- [0335] 樹脂組成物の製造例6
- 低分子重量部 (L-3) の合成**
- スチレン77重量部、アクリル酸n-ブチル23重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部と、得られた低分子重量部 (L-2) を分析したところ、25.000にピークを有し、1.6万にショルダーを形成し、 M_w/M_n は1.7、 T_g は60°Cであった。
- [0336] この重合体溶液の一部を取り出し、減圧で乾燥させ、得られた低分子重量部 (L-3) を分析したところ、 $M_w=35$ 、 0.00 、 $M_n=20$ 、 0.00 、 $P_Mw=30$ 、 0.00 、 $T_g=58^\circ\text{C}$ であった。
- [0337] 高分子重量部 (H-3) の合成
- 4つフロラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の原液を加え、撹拌し懸濁液とした。
- [0346] フラスコ内に充分に攪拌で置換した後、80°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。
- [0347] 重合分子重量部 (H-4) を検出し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=70$ 万、 $M_n=30$ 万、 $P_Mw=40$ 万、 $T_g=60^\circ\text{C}$ であった。
- [0348] バインダー製造
- 4つフロラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子重量部 (L-1) 70重量部、高分子重量部 (H-3) 30重量部を投入し、昇温して減圧下12時間攪拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を乾燥、固化後粉砕して樹脂組成物 (i i) を得た。
- [0349] 樹脂組成物 (i i) の分子量を測定したところ、30.500と55万にピークを有し、 M_w/M_n は30、 T_g は60°Cであった。
- [0350] また、樹脂組成物 (i i) の揮発成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2.400ppm、未反応スチレン量は550ppmであった。
- [0351] 樹脂組成物の製造例8
- 高分子重量部 (H-5) の合成**
- 4つフロラスコ内に脱気水180重量部とポリビニル

- ルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の原液を加え、撹拌し懸濁液とした。
- [0352] フラスコ内に充分に攪拌で置換した後、80°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。
- [0353] 重合分子重量部 (H-5) を検出し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=96$ 万、 $M_n=5$ 万、 $P_Mw=60$ 万、 $T_g=60^\circ\text{C}$ であった。
- [0354] バインダーの製造
- 4つフロラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子重量部 (H-5) 150重量部、及び、前記フック成分a (代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_2\text{OH}$ で表される高級アルコール系フックス) 90重量部を投入し、撹拌しながらフラスコ内に充分に攪拌で置換して、得られた樹脂組成物 (i i i) を得た。
- [0357] また、樹脂組成物 (i i i) の揮発成分は、0.57重量%、残留キシレン3.900ppm、未反応スチレン量は1.400ppmであった。
- [0358] トナー製造例、及び、比較製造例] 本発明の磁性トナーの製造例、並びに比較製造例について述べる。
- [0359]
- トナーの製造例1**
- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末 (d) 100重量部
 - ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物 (I) 100重量部
 - ・負荷電性制御剤 (下記構造式で示されるモノアゾ系樹脂) 2重量部
- ※ [比21]
- 
- ※ [比21]
- [0360]
- [0361] 上記重合物を、130°Cに加熱された二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した樹脂物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物を固定型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジエット分級機) で粗粉及び微粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径 (D_4) が5.4 μm である負荷電性磁性トナー分級粉を得た。また、個数粒度分布における3.17 μm 以下の粒子の存在割合 (N) は2.2%であった。
- [0362] この磁性トナー分級粉100重量部と、ジメチルクロロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った被水性シリカ微粉 (BET300 m^2/g) 1.5重量部をベンゼン/エタノールミキサーで乾式混合して、本発明の磁性トナー (1) を調製した。該磁性トナーの空隙率
- は0.62であった。
- [0363] 該磁性トナー (1) を分析したところ、 $P_Mw=7000$ 、 $P_Mn=88$ 万、 $M_w=1000$ 以下の面積% = 7.0%、 $M_n=100$ 万以下の面積% = 15.6%であった。また、THF不溶分 = 1.5重量%で、揮発成分の含有量は0.016重量%であった。
- [0364] トナー製造例2、3、並びに、比較製造例1
- 分級時の製造条件を変える以外、前記トナーの製造例1と同様にして本発明の磁性トナー (2)、(3)、並びに、比較用磁性トナー (33) を調製した。
- [0365] 上記で得られた磁性トナー (1) ~ (3)、及び、比較用磁性トナー (33) の処方内容と諸特性を表4にまとめる。
- [0366]
- [表4]

トナーの処方内容、及び、諸特性

トナー No.	処方内容	粒度分布	
		重量平均径 D ₄ (μm)	3.17μm 以下の存在割合(%)
製造例1	(1)	5.4	22
製造例2	(2)	5.5	22
製造例3	(3)	5.4	25
比較例1	(4)	5.4	25

[0367] トナーの製造例4~21

前記磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末

(A) ~ (M) を用いた以外、前記のトナー製造例1と

同様にして本発明の磁性トナー (4) ~ (21) を調製した。

トナーの処方内容、及び、諸特性

トナー No.	処方内容	粒度分布	
		重量平均径 D ₄ (μm)	3.17μm 以下の存在割合(%)
製造例4	(4)	5.4	22
製造例5	(5)	5.5	18
製造例6	(6)	5.6	17
製造例7	(7)	5.5	20
製造例8	(8)	5.7	22
製造例9	(9)	5.6	21
製造例10	(10)	5.4	23
製造例11	(11)	5.7	22
製造例12	(12)	5.8	24
製造例13	(13)	5.9	25
製造例14	(14)	5.8	24
製造例15	(15)	5.9	27
製造例16	(16)	5.8	17
製造例17	(17)	5.6	18
製造例18	(18)	5.8	19
製造例19	(19)	5.8	20
製造例20	(20)	6.2	20
製造例21	(21)	6.1	21

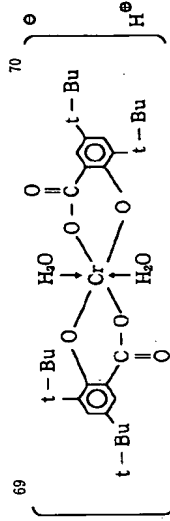
[0370]

トナーの製造例22

- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末
- ・樹脂組成物の製造例2で得られた樹脂組成物 (I1)
- ・前記表3のワックス成分<A>
- ・負荷性制御剤 (下記構造式で示されるサリチル酸系樹脂)

[0371]

50 [化22]



[0372] 上記混合物を前記トナーの製造例1と同様にして、重量平均径 (D₄) 5.5μm の磁性トナー分を得た。また、個数粒度分布における 3.17μm 以下の粒子の存在割合 (N) は 18% であった。

[0373] 磁性トナー分を 100 重量部とジメチルジクロシラン処理した後、ヘキサメチルジシラン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行った。疎水性シリカ微粉体 (BET 200m²/g) 1.5 重量部とゾル・ゾルフリー重合により得られたステレン-アクリル系微粉体 (平均粒径 0.05μm) 0.03 重量部とをベンゼン・メタノールで脱離除去して、本発明の磁性トナー (22) を調製した。前記トナー (22) の処方内容、及び、諸特性

トナー No.	処方内容	分子重量分布		T ₉₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅ (°C)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)
		重量平均径 D ₄ (μm)	3.17μm 以下の存在割合(%)						
製造例11	(22)	7.0	12.0	1.0	0.120	5.5	18	0.58	0.58
製造例12	(23)	7.0	12.4	1.2	0.044	5.6	17	0.57	0.57
製造例13	(24)	7.0	13.8	1.5	0.004	5.2	19	0.61	0.61
製造例14	(25)	13.7	3.9	1.8	0.003	5.8	20	0.65	0.65
製造例15	(26)	13.5	3.7	1.4	0.000	5.9	19	0.64	0.64
製造例16	(27)	14.7	3.3	1.2	0.003	6.1	22	0.62	0.62
製造例17	(28)	16.7	8.8	23.6	4.0	0.014	6.3	11	0.69
製造例18	(29)	25.7	2.7	2.4	0	0.130	6.2	15	0.51
製造例19	(30)	10.000	7.5	0.8	0	0.005	6.2	16	0.52
製造例20	(31)	10.000	8.5	0	0	0.048	6.4	22	0.48
製造例21	(32)	20.000	17.0	5.6	1.7	0.008	6.7	21	0.48

P.M.W.: 低分子量領域でのピーク分子重
P.M.W.: 高分子量領域でのピーク分子重

[0377] [現像スリープの製造例、並びに、比較例 40] [0379] 現像スリープの比較製造例 40 上記現像スリープの製造例4で得られた現像スリープ4の表面をサンドペーパー法により追加加工し、比較用現像スリープを得た。

[0378] 現像スリープの製造例1~4 ケイ素、鉄、マンガン等が微量含有されたアルミニウム合金の板状から酸処理し、(Drawing & I roning 法) によりアルミニウム製のスリープを作製した。この際、しごき工程でのダイスの速度、表面粗さ、形状と潤滑油のグレードを種々変えることで、表面粗さ形状の異なる現像スリープ1~4を得た。

[0371]

71 現像スリープの表面粗さ形状

	現像スリープ No.	中心粗平均高さ Ra (μm)	表面の面積 占有率 (%)	平均ピッチ λ (μm)	十点平均高さ Rz (μm)
実施例1	現像スリープ1	0.23	78	196.6	2.0
実施例2	現像スリープ2	0.46	48	133.0	3.6
実施例3	現像スリープ3	0.79	20	92.6	6.8
実施例4	現像スリープ4	1.47	6	1.2	12.9
比較例1	比較用基板1	1.62	3	0.3	1.5

【0382】【実施例、並びに、比較例】本実施例では、市販のレーザビームプリンターLBPP-PX、並びに、LBPP-EX（共にキヤノン社製）を以下に示す条件で改造し、評価定して用いた。

【0383】実施例1～3、並びに、比較例1

評価値として、LBPP-PXを改造して用いた。即ち、図9において、一次帯電ローラー11としてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電増像増倍体上にレーザ露光（600dpi）により増倍電位 $V_0 = -600V$ 、明電位 $V_1 = -150V$ を形成した。

【0384】トナー増倍体16としてスリープ製造例3の現像スリープ3を使用し、次いで、露光ドラム10（直径24mm）と現像スリープ3との間隙（S-D間）を300μmとし現像磁極800ガウス、トナー増倍体材として厚み1.0mm、自由長10mmのクレタング膜製プレート18を6g/cmの熱圧で当接させた。現像バイアスとして電流バイアス成分 $V_{dc} = -40V$ 、電流する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1200V$ 、周波数1800Hzを用いた。

【0385】また、加熱定着装置Hの、加熱体21の検出端子214の表面温度は130℃、加熱体21ーシリコンゴムの粘着性を下層に有するスポンジ加圧ローラー23間の絶圧は4kg、加圧ローラーとフィルムのニップロは4mmとし、定着フィルム22には、転写材との接触面にPTFE（高分子量タイプ）に導電性物質を分散させた低抵抗の電極層を有する厚さ40μmの耐熱性が

リミッドフィルムを使用した。

【0386】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、低温低湿（15℃、10%RH）及び、高温高湿（30℃、80%RH）環境下、6枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例1～3、並びに、比較製造例1で得られた磁性トナー（1）～（3）、及び、比較用磁性トナー（33）の各々を逐次増倍しながら連続モード（すなわち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0387】また、同時に、用いた画像形成装置と上記現像剤とのマッピングについて評価した。

【0388】実施例4、5並びに、比較例2、3 弾性ブレードの自由長を種々変えることにより、現像スリープ上のトナーコート量を調整した後、現像スリープの静電増像増倍体面との移動速度比を変更した以外、前記実施例1と同様に評価した。

【0389】以上の評価結果を表8、9にまとめる。

【0390】実施例6～23

前記のトナー製造例4～21で得られた磁性トナー（4）～（21）を用いた以外、前記実施例1と同様に評価した。

【0391】以上の評価結果を表10、11にまとめる。

【0392】

【表8】

73 フリーントラフ面像評価結果

トナー	常湿				低温				高温			
	トナーNo.	飛散率 (%)	飛散率 (%)	飛散率 (%)	トナーNo.	飛散率 (%)	飛散率 (%)	飛散率 (%)	トナーNo.	飛散率 (%)	飛散率 (%)	飛散率 (%)
実施例1	(1)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
実施例2	(2)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
実施例3	(3)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
実施例4	(4)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
実施例5	(5)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
比較例1	(33)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
比較例2	(1)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
比較例3	(1)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99

【0393】

74 画像形成装置マッピング評価結果

トナーNo.	トナーコート量 w/p	現像スリープ		現像剤	現像剤		現像剤	現像剤	
		移動速度比	飛散率 (%)		移動速度比	飛散率 (%)		移動速度比	飛散率 (%)
実施例1	(1)	0.46	1.15	99	99	99	99	99	99
実施例2	(2)	0.55	1.15	99	99	99	99	99	99
実施例3	(3)	0.40	1.15	99	99	99	99	99	99
実施例4	(4)	0.22	3.00	99	99	99	99	99	99
実施例5	(5)	0.79	1.07	99	99	99	99	99	99
比較例1	(33)	0.66	1.15	99	99	99	99	99	99
比較例2	(1)	0.13	6.00	99	99	99	99	99	99
比較例3	(1)	0.95	0.90	99	99	99	99	99	99

【0394】

【表10】

試 験 順 号	試 験 名	試 験 場 所	試 験 機 器	試 験 結 果
試 験 順 号	試 験 名	試 験 場 所	試 験 機 器	試 験 結 果
実験例1 (4)	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

[0395]

※ [表11]

画 像 形 成 装 置 マ ッ チ ン グ 評 価 結 果

トナー No.	トナー コート層 厚/μ	現像スリープ 膜付状態	感光性 表面性	定着フィルム 面状況
実験例7 (4)	0.45	①	①	①
実験例8 (6)	0.44	①	①	①
実験例9 (7)	0.48	①	①	①
実験例10 (8)	0.43	①	①	①
実験例11 (9)	0.42	①	①	①
実験例12 (10)	0.47	①	①	①
実験例13 (11)	0.45	①	①	①
実験例14 (12)	0.45	①	①	①
実験例15 (13)	0.48	①	①	①
実験例16 (14)	0.46	①	①	①
実験例17 (15)	0.44	①	①	①
実験例18 (16)	0.45	①	①	①
実験例19 (17)	0.49	①	①	①
実験例20 (18)	0.50	①	①	①
実験例21 (19)	0.50	①	①	①
実験例22 (20)	0.48	①	①	①
実験例23 (21)	0.48	①	①	①

[0396] 実験例24~34

評価機として、LBP-EXを改造して用い、一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当張圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光（600dpi）により暗電位 $V_D = -700V$ 、明電位 $V_L = -200V$ を形成した。トナー相持体としてスリープ製造例2の現像スリープ2を使用し、次いで、感光ドラムと露現像スリープ2との間隙（S-D間）を300μmとし現像磁極800ガウス、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長8mmのウレタン

40 ギム製プレードを15g/cmの張力で当接させた。現像バイアスとして直流マイアス成分 $V_{dc} = -500V$ 、重量する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1600V$ 、周波数2200Hzを用いた。また、加熱定着装置の設定温度は150℃とした。
[0397] 以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、低湿環境（15℃、10%RH）、及び、高温高湿（30℃、80%RH）環境下、12枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例22~32で得られた磁性トナー（22）～（35）の各々を逐次供給しながら間歇モード（すなわち、

1枚プリントアウトする毎に10秒間現像装置を休止させ、トナーとのマッチングについても評価した。

せ、トナーの劣化を促進させるモード）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

[0400]

[0398] また、同時に、用いた画像形成装置と上記*

トナーの画像評価結果

試 験 順 号	試 験 名	試 験 場 所	試 験 機 器	試 験 結 果
試 験 順 号	試 験 名	試 験 場 所	試 験 機 器	試 験 結 果
実験例24 (22)	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

[0401]

※ [表13]

画 像 形 成 装 置 マ ッ チ ン グ 評 価 結 果

トナー No.	トナー コート層 厚/μ	現像スリープ 膜付状態	感光性 表面性	定着フィルム 面状況
実験例24 (22)	0.38	①	①	①
実験例25 (23)	0.37	①	①	①
実験例26 (24)	0.36	①	①	①
実験例27 (25)	0.35	①	①	①
実験例28 (26)	0.39	①	①	①
実験例29 (27)	0.33	①	①	①
実験例30 (28)	0.35	①	①	①
実験例31 (29)	0.34	①	①	①
実験例32 (30)	0.36	①	①	①
実験例33 (31)	0.36	①	①	①
実験例34 (32)	0.38	①	①	①

グの評価を行った。

[0402] 実験例35~37、並びに、比較例現像スリープを前記現像スリープの製造例1、3、4、及び、比較製造例で得られた現像スリープ1、3、4、及び比較用現像スリープの各々を交換する以外、前記実施例と同様にプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像の評価を用いた現像スリープのマッ

79 プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

試 験 No.	画 像 No.	常 温 常 照				低 照 低 照				高 照 高 照			
		画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量
実験例11	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
実験例12	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
実験例13	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
実験例14	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
比較例1	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29

[0405]

[表15] 画像形成装置とのマッチング評価結果

試 験 No.	ト ナ ー No.	画 像 ス リ ー プ	
		画 像 質 量	画 像 質 量
実験例35	(22)	0.29	0.29
実験例36	(22)	0.55	0.55
実験例37	(22)	0.70	0.70
比較例4	(22)	1.10	1.10

* [0406] 実験例38, 39

* 評価機として、上記の実験例24で用いたLBP-EXの改造機として、図3のようなニューロス機構を取り付け、前記のトナーの製造例22, 25で得られた磁性トナー (2) と (25) を用いて同様に評価を行った。
[0407] 以上の評価結果を表16, 17にまとめる。

20 [0408]

[表16]

プ リ ン ト ア ウ ト 画 像 評 価 結 果

試 験 No.	画 像 No.	常 温 常 照				低 照 低 照				高 照 高 照			
		画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量
実験例35	(22)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
実験例36	(22)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
実験例37	(22)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
比較例4	(22)	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

[0409]

※ [表17] 画像形成装置 マッチング 評価結果

試 験 No.	ト ナ ー No.	画 像 ス リ ー プ		画 像 ス リ ー プ		画 像 ス リ ー プ		画 像 ス リ ー プ		画 像 ス リ ー プ	
		画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量	画 像 質 量
実験例38	(22)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
実験例39	(25)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

[0410] 本発明の実験例、並びに、比較例中に記載した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリンアウト画像に対する相対濃度を測定した。
[0411] [プリントアウト画像評価]
<1>画像濃度
通常の複写機用普通紙 (75g/m²) に所定の枚数のプリンアウトを終了した時の画像濃度維持により評価 50 △: 実用可 (1.00以上, 1.36未満)

81

×: 実用不可 (1.00未満)

[0413] <2>ドット再現性
画像境界によって境界が閉じあき、再現しにくい図12に示す様な小径 (50μmφ) 孤立ドット画像をプリンアウトし、そのドット再現性を評価した。
[0414]
◎: 非常に良好 (欠損2個以下/100個)
○: 良好 (欠損3~5個/100個)
△: 実用可 (欠損6~10個/100個)
×: 実用不可 (欠損11個以上/100個)

[0415] <3>画像カブリ
リフレクトメータ (東京電機社製) により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度 (%) を算出し、画像カブリを評価した。
[0416] ◎: 非常に良好 (1.5%未満)
○: 良好 (1.5%以上, 2.5%未満)
△: 実用可 (2.5%以上, 4.0%未満)
×: 実用不可 (4%以上)

[0417] <4>, <5>飛び散り、並びに尾引き
図13に示すチェッカー模様をプリントアウトし、画像像部分でのトナーの飛び散りや尾引きの様子を目視で評価した。
[0418] ◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)
○: 良好 (軽微)
△: 実用可 (ややばりやりした感じになる)
×: 実用不可 (顕著)

[0419] <6>スリゴースト
図14 (A) に示した幅aで長さ1のベタ黒の帯状画像Xをプリントアウトした後、図14 (B) に示した幅b (>a) で長さ1のハーフトーン画像Yをプリントアウトした際、幅aのベタ黒画像上に現われる濃淡差 (図14 (c) のA, B, Cの部分) を目視で評価した。
[0420]
◎: 非常に良好 (濃淡差が全く見られない)
○: 良好 (BとCで軽微な濃淡差が見られる)
△: 実用可 (A, B, Cの各々で若干の濃淡差が見られる)
×: 実用不可 (顕著な濃淡差が見られる)

[0421] <7>中抜け
図15 (a) に示した「驚」文字パターンを原紙 (128g/m²) にプリントした際の文字の中抜け (図15 (b) の状態) を目視で評価した。
[0422] ◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)
○: 良好 (軽微)
△: 実用可 (顕著)
×: 実用不可 (顕著)

[0423] <8>定着性
定着性は、50g/cm²の荷重をかけ、柔和な摩耗により定着画像を消滅し、消滅前後での画像濃度の低下率

80
×: 実用不可 (1.00未満)
[0424] ◎: 非常に良好 (5%未満)
○: 良好 (5%以上, 10%未満)
△: 実用可 (10%以上, 20%未満)
×: 実用不可 (20%以上)
[0425] <9>耐オフセット性
耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。
[0426] ◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好 (ほとんど発生せず)
△: 実用可 (ほとんど発生せず)
×: 実用不可 (顕著な発生を伴う)

[0427] [画像形成装置 マッチング評価]
<1>現像スリープ上のマッシュング
(1) 現像スリープ上のトナー層の様子 (プロダクションの発生の有無)
プリントアウト1000枚目時に現像スリープ上のトナー層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0428] ◎: 非常に良好 (現像スリープ上にトナーの塗布ムラがない)
○: 良好 (軽微な塗布ムラが見られるが、画像への影響はない)
△: 実用可 (塗布ムラが発生しているが、画像への影響は軽微であった)
×: 実用不可 (著しい塗布ムラが発生し、画像に悪影響を与えている)

[0429] (2) 現像スリープ表面の残留トナーの量
プリントアウト試験終了後、現像スリープ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0430] ◎: 非常に良好 (未発生)
○: 良好 (ほとんど発生せず)
△: 実用可 (固着があるが、画像への影響が少な

い)
×: 実用不可 (固着が多く、画像ムラを生じる)
[0431] <2>感光ドラムとのマッシュング
感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0432] ◎: 非常に良好 (未発生)
○: 良好 (わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
△: 実用可 (固着や傷があるが、画像への影響が少な

い)
×: 実用不可 (固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)
[0433] <3>定着装置とのマッシュング
定着フィルム表面の様子を顕微鏡し、その耐久性を評価した。

80
×: 実用不可 (1.00未満)
[0424] ◎: 非常に良好 (5%未満)
○: 良好 (5%以上, 10%未満)
△: 実用可 (10%以上, 20%未満)
×: 実用不可 (20%以上)
[0425] <9>耐オフセット性
耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。
[0426] ◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好 (ほとんど発生せず)
△: 実用可 (ほとんど発生せず)
×: 実用不可 (顕著な発生を伴う)

[0427] [画像形成装置 マッチング評価]
<1>現像スリープ上のマッシュング
(1) 現像スリープ上のトナー層の様子 (プロダクションの発生の有無)
プリントアウト1000枚目時に現像スリープ上のトナー層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0428] ◎: 非常に良好 (現像スリープ上にトナーの塗布ムラがない)
○: 良好 (軽微な塗布ムラが見られるが、画像への影響はない)
△: 実用可 (塗布ムラが発生しているが、画像への影響は軽微であった)
×: 実用不可 (著しい塗布ムラが発生し、画像に悪影響を与えている)

[0429] (2) 現像スリープ表面の残留トナーの量
プリントアウト試験終了後、現像スリープ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0430] ◎: 非常に良好 (未発生)
○: 良好 (ほとんど発生せず)
△: 実用可 (固着があるが、画像への影響が少な

【0434】(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や割れの発生の頻度を目視で評価した。

【0435】◎：非常に良好（未発生）、○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可 X：実用不可

【0436】(2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で評価した。

【0437】◎：非常に良好（未発生）、○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可 X：実用不可

【0438】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、上記構成の画像形成方法を用いることで、高画像解像度、静電帯電の忌害出現を保持しつつ、環境安定性に優れた、画像カブリや中抜け、更にはブロッツ現象やスリープゴースト現象の発生を未然に防ぎ、高品位な画像を長期にわたって形成することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用される画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】図1の要部拡大図である。

【図3】未転写のトナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。

【図4】本発明に使用されるトナー相持体の構成を示す概略的説明図である。

【図5】図4のトナー相持体の表面の概略的拡大図であ

る。

【図6】スリープ周方向(a)と長手方向(b)の表面粗さ形状の概略的説明図である。

【図7】絞り加工工程の説明図である。

【図8】しごき加工工程の説明図である。

【図9】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図10】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図11】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【図12】トナーの現象特性のチェックする為の小径弧立ドットパターンの説明図である。

【図13】トナーの現象特性をチェックする為のチェックカー模様説明図である。

【図14】スリープゴーストの説明図である。

【図15】文字画像の中抜けの状態を示す模式図である。

【符号の説明】

20 100 感光ドラム

102 現像スリーブ(トナー相持体)

103 当接ブレード

104 マグネトロローラー

114 転写ローラー

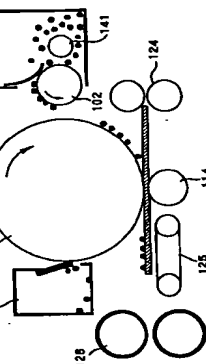
116 クリーナー

117 一次帯電ローラー

140 現像粉

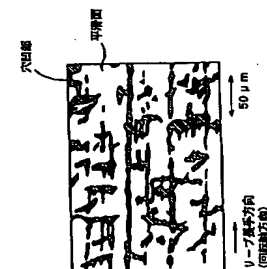
141 掃粉棒

【図4】



【図1】

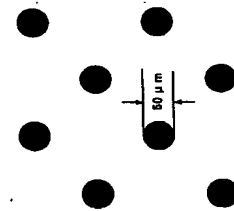
【図5】



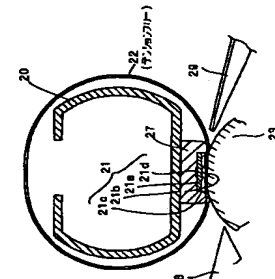
【図6】



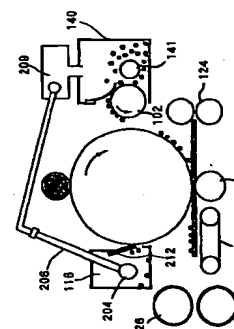
【図12】



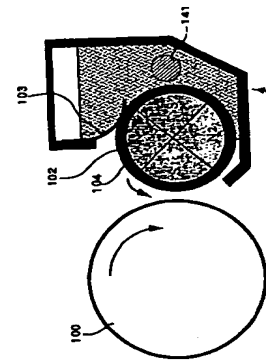
【図11】



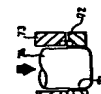
【図3】



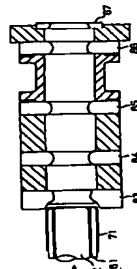
【図2】



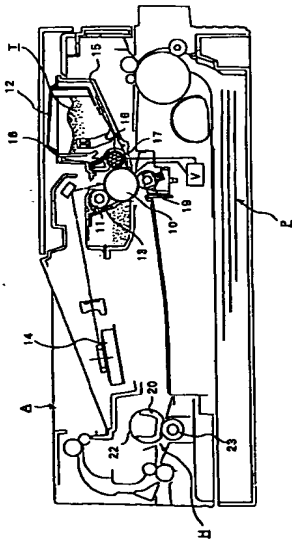
【図7】



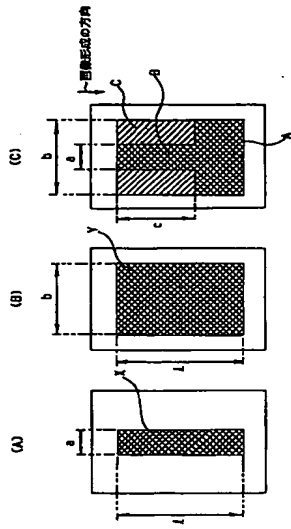
【図8】



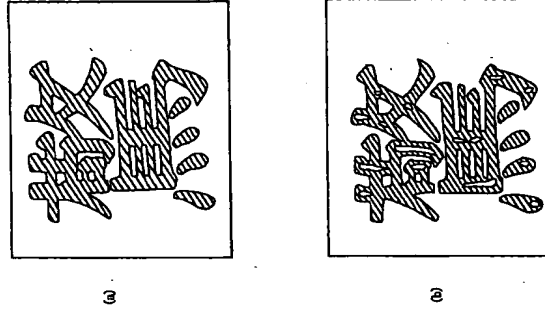
【図 9】



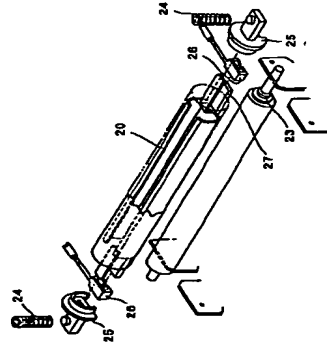
【図 14】



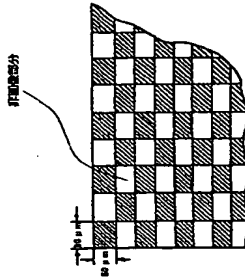
【図 15】



【図 10】



【図 13】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 9 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法の如き画像形成方法に関するものである。

性トナーを用いる現象方法として、トナー粒子の静電分極を利用した現象方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現象速度がおそい、現象画像の濃度が十分に得られない等の問題点を有している。

[0007] 高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現象方法として、磁性トナー粒子相互の摩擦、磁性トナー粒子とスリープ等との摩擦等により磁性トナー粒子を摩擦帯電し、摩擦帯電を有する磁性トナーで静電像を現象する方法が知られている。しかしこれらの方法は、磁性トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易い、帯電した磁性トナー粒子はスリープとの間のクリーン力が強まりスリープ上で帯電し易い等の問題点を有している。

[0008] 特開昭55-18656号公報（対応米国特許No. 4,395,476及び4,473,627）において、上述の問題点を除去した新規なジョーピング現象方法が提案された。これはスリープ上に磁性トナーをきわめて薄く散布し、これを摩擦帯電し、次いでスリープ上の磁性トナー層を静電像に近接させて現象するものである。この方法は、磁性トナーをスリープ上にきわめて薄く散布することによりスリープと磁性トナーの接触する機会を増し、磁性トナーの十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁場によって磁性トナーを支持し、かつ磁石と磁性トナーを相対的に移動させることにより磁性トナー粒子相互の摩擦を多くともスリープと十分に摩擦せしめられていること、等によって優れた画像が得られるものである。

[0009] また、スリープ上のトナー層は静電像担持体と接触しないため、摩擦帯電担持体に安定な大発生量で容易であるものの、高電圧に劣る有機酸塩を用いた場合でも寿命が長く、高度化にも適応可能となる。このため、昨今では、上記の如き電子写真法を用いた機器として従来からの複写機以外にレーザービームリンター（LBP）やレーザーフアックスミリ等が広く用いられている。

[0010] 特にプリンターやファックスミリでは画像形成装置部分を小さくすることが望まれるため、一成分磁性トナーを用いた現象装置が使用されることが多い。

[0011] こうした中、上記の如きプリンターやファックスミリでは高解像度の要求も高まっている。例えば、当初200〜300dpi (dot per inch) であった解像度が400〜800dpi、更に1200dpiとなつてつづつある。また、複写機についても同様に、デジタル化による高機能化が進み、やはり高解像・高精細の現象方法が強く要求されつつある。

[0012] ところで、一成分現象方式は、現象時にトナーが粉状（一般には「墨立ち」と呼ばれている）となつて現象されるため、画像部外側の解像度が縦方向に比べ悪くなり易く、また、ベタ黒画像に比べ消音盤が増大へはトナーの飛散量が多くなり、トナー消費量が増大

る。

[0002]

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,997,691号明細書、特開昭42-23910号公報（米国特許第3,666,363号明細書）及び特開昭43-24748号公報（米国特許第4,071,361号明細書）等に記載されているごとく、多数の異なる手段により感光体上に電気的静電像を形成し、電荷の手段により感光体上に電気的静電像を利用する方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、帯電した感光体上にトナー画像を転写し、必要に応じて、転写のときトナー画像を可視像とし、必要後、加熱、圧力、加圧加圧などにより定着し、複写物またはプリントを得るものであり、更に感光体に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

[0003] 静電像をトナーを用いて可視像化する現象方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米特許第2,618,562号明細書に記載されている磁気カスケード現象法及び米国特許第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラック法、フアープラシ現象法、液体現象法等、多数の現象法が知られている。これらの現象法において、特にトナー及びキャリアーを主体とする現象法を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現象法などが実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安全に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアーの劣化、トナーとキャリアーの間合の腐蝕という二成分現象法にまつる問題点を有する。

[0004] かかる問題点を解消するため、トナーのみよりなる一成分現象法を用いる現象方法が提案されている。中でも、磁性を有するトナー粒子よりなる現象法を用いる方法に優れたものが多い。

[0005] 米国特許第3,909,258号明細書には電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現象する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性トナー担持体（例えば現象スリープ）上に導電性トナーを支持し、これを静電像を有する静電像担持体に接触せしめ現象するものである。この際、現象部において、絶縁体表面とスリープ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリープより磁性トナー粒子に電荷が導かれ、静電像画像部と磁性トナー粒子との間のクローン力によりトナー粒子が画像部に付着して現象される。この導電性磁性トナーを用いた方法は従来の二成分現象法にまつる問題点を回避した方法であるが、反面トナーが導電性であるため、トナー画像を有する静電像担持体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

[0006] 静電的に転写することが可能な高抵抗の磁

出願公開E P-A187434）においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄粒子の形状を球形に制御する提案がなされている。この方法で得られた磁性酸化鉄粒子は、粒径の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄粒子内部にケイ酸塩が分散し、磁性酸化鉄粒子表面におけるケイ酸塩の存在量が少なく、磁性トナーの流動性改良が不十分とされている。

[0020] 特開昭61-34070号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロキシ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄を製造する方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄粒子は、表面近所にSi元素を有するものの、Si元素が四三酸化鉄粒子表面近所に存在し、表面が摩擦のとき機械的衝撃に対し弱いという問題点を有している。

[0021] 本発明者らは、以上の問題点を解決すべく、特開平5-72801号公報（対応欧州特許出願公開E P-A533069）において、磁性酸化鉄粒子中にケイ酸塩元素を含有し、かつ、磁性体粒子表面近所に全ケイ酸塩含有率の4〜84%が存在する磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーを提案した。

[0022] しかしながら、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーにおいて、そのトナー流動性及び接着剤との磁性酸化鉄粒子との密着性は、改良されたものの、製造例に記載されている磁性酸化鉄粒子においては表面にケイ酸成分が多量に存在し、磁性酸化鉄粒子表面に細孔構造が形成されており、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が増加するために、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーは、高湿度条件下に長期に放置した後では、摩擦帯電特性がかなり低下する傾向にあった。

[0023] さらに、特開平4-362954号公報（対応欧州特許出願公開E P-A468525）では、ケイ酸塩とアルミ元素及び方を含む磁性酸化鉄粒子が開示されているが、摩擦特性のさらなる改良が望まれている。

[0024] さらに、特開平5-213620号公報では、ケイ酸成分を含有し、かつ表面にケイ酸成分が露出している磁性酸化鉄粒子、また、特開平6-130718号公報では、シリカ微粒子を磁性酸化鉄粒子に添加し、磁性酸化鉄粒子表面に固着させる製造方法が開示されているが、上述と同様環境特性のさらなる改良が望まれている。

[0025] 他方、磁性粒子粉末の表面を有機化合物等により被覆処理することも種々知られている。例えば、特開昭54-122129号公報ではシラン化合物、また、特開昭55-28019号公報ではチタニウム化合物を用い、各々有機溶剤中で表面被覆処理を行う方法が開示されている。しかし、これらの方法では、有機溶剤を除去する際、得られる磁性粒子粉末は強い有機溶剤を生じる。このため、トナー組成物中の均一分散が困難となり、トナーの帯電不良や磁性粒子粉末のトナーか

画像の忠実再現性や経年劣化する傾向にある。一方、トナーによる顕像化に際し、トナーが画像部から墨の状態でまはみ出す尾引き現象や画像周辺部へのトナーの飛び散り現象を生じ、解像度低下の一因となっている。

[0013] そこで、画像再現性をより向上させる方法として、スリープ上へのトナー散布をきわめて薄くし、磁性トナーの墨立ちをより短くすることが必要となる。しかしながら、従来のトナーにおいては、この方法はトナーとスリープとの摩擦帯電が過剰となり、必要以上に帯電したトナーはスリープとのクローン力が上がり、現象が困難となるばかりか、過剰に帯電したトナー同士は墨集によりスリープ上にトナーの散布ムラを生じ、ブロード現象や、他のトナーの帯電を阻害すること起因するスリープゴースト現象等が発生し易くなる。

[0014] 更に、上記の現象方法に用いる絶縁性トナー中には微粉末状の磁性体が相当量混合分散されており、磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性体の種類が、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電に影響する。結果として、磁性トナーの現象特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性に影響を与える。

[0015] より詳細に言えば、従来の磁性体を含有する磁性トナーを用いたジョーピング現象法においては、長期間の繰り返しの現象工程（例えば複写）を続けると、磁性トナーを含有する現象用の流動性が低下し、充分な摩擦帯電が得られず、帯電が不均一となり画像濃度低下やブロード現象を生じやすくなり、また、低湿度環境において、カブリ現象やスリープゴースト現象が発生しやすくなり、画質上の問題点となりやすい。磁性トナー粒子を構成している結晶相と磁性体との密着性が弱い場合には、繰り返しの現象工程により、磁性トナー粒子表面から磁性体が取れて、トナー画像の濃度低下等の影響を与える傾向がある。

[0016] 磁性トナー粒子中での磁性体の分散が不均一である場合には、磁性体を多く含む粒径の小さな磁性トナー粒子がスリープ上に蓄積し、上述の如き問題点が顕著となる。

[0017] これに対し、磁性体の改良が種々提案されている。

[0018] 従来、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に際し、特開昭62-279352号公報（対応米国特許No. 4,820,603）、特開昭62-278131号公報（対応米国特許No. 4,975,214）においては、ケイ酸塩を含有する磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄粒子は、最終的にケイ酸塩を磁性酸化鉄粒子の内部に存在させているが、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を有している。

[0019] 特公3-9045号公報（対応欧州特許

らの腐蝕現象の原因となる。また、上記の如き製造方法では反応溶媒中の処理剤の反応効率は低い為、経済性に劣ると共に磁性粒子粉末表面を被覆していない未反応の処理剤が残留し、画像形成方法とのマッチングに支障を来す。

[0026] また、特開平3-221965号公報では、ガイナル型脱模機、又は、かいり機を用いて磁性粒子粉末の表面をカップリング剤の如き処理剤で処理する方法が開示されている。この方法では磁性粒子粉末の凝集体を生じることなく均一に被覆することが可能であるが固定化率が低くなる。固定化率を高める為に磁性粒子粉末表面のOH基を増やしたり、処理強度を高めると磁性粒子粉末中のF、O量が減少し、黒色度が十分とならぬ。

[0027] これに対し、特開平6-230604号公報等では、予め疎水化処理された酸化有機微粒子を同様の方法で固定化する方法が提案されているが、酸化有機粒子の固 力が弱い為、トナー製造時に湿熱強度に制約を受けた。トナーの耐久性に問題を生じていた。

[0028] ところで、これまで、転写される感光体上に集った未転写トナーは、種々の方法でクリーニング除去された後、いわゆる「戻トナー」として回収、排出され、再度使用されることはなかった。戻トナーは廃棄物（プラスチック）として処理される為、資源の有効利用や環境負荷の低減、更には生活環境への配慮等の観点より、戻トナーを再使用する、いわゆるトナーリユースに対する検討が広く行われている。戻トナーの再利用が可能となれば、上記の如きトナーの有効利用のみならず画像形成装置のコンパクト化等、その他のメリットも考えられる。

[0029] しかし、実際には、戻トナーの再利用を行うと、画像形成の低下やカブリ現象等が発生により画像品質に悪影響を及ぼしたり、画像形成装置とのマッチングに不具合を生じ、

[0030] したがって、上記の如きトナーリユースに適用されるトナーには、従来よりトナーに混入された現象性、環境安定性、低温度着性、耐オフセット性、及び、保存性等の各特性の他に、外力に対する機械的強度や耐久性、更には、戻トナーの現象部分への搬送性に優れることも要求されてくる。

[0031] 上記に挙げた様なトナーに対して要求される種々の特性は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に満足に満足することが近年ますます望まれている。この様な状況下、各トナー構成材料の果たす役割は大きく、高機能化が求められると共に、トナーの優れた特性を引き出す画像形成システムの設計が重要となっている。しかし、上記問題点について包括した統括的対応について未だ十分なものはない。

[0032]

[発明が解決しようとする課題] 本発明の目的は、かかる

金属で作られた円筒状のトナー-保持体102（以下現象スリーブと称す）が配設され、感光ドラム100と現象スリーブ102との間隙に図示されないスリーブ/ドラム間隙保持部材等により約3.0 μm に維持されている。また、現象像部内には導体線141が配設されている。現象スリーブ内にはマグネットローラー104が現象スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し、現象スリーブ102は図示可能な範囲である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、 S_1 は現象、 N_1 はトナーコート量規制、 S_2 はトナーの取り込み/搬送、 N_2 はトナーの吹き出し防止に影響している。現象スリーブ105に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現象スリーブ1002に対する当接圧により現象像部に搬送されるトナー量が制御される。現象像部では、感光ドラム100と現象スリーブ102との間に現象像部が印加され、現象スリーブ上トナーは静電像に依り感光ドラム100上に露光し可視像となる。

[0038] 図3はトナーリユース機構を有するものである。すなわち、感光ドラム上の未転写トナーを感光ドラムに当接しているクリーニング116の弾性ブレード12によりかき落としたあと、クリーニングスクリューによってクリーニング内部へ送り、さらにクリーニングスクリューを経て、搬送スクリューを設けた供給用パイプ205によってホッパー209を介して現象器140に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムである。

[0039] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0040] 本発明の画像形成方法では、静電像保持体と対向したトナー保持体の表面粗度 R_a （ μm ）を1.5以下とし、戻トナー-保持体上に形成されるトナー層の表面粗度当りの量を $w/\rho=0.2\sim0.8$ と極めて少量となるように設定すると共に、戻トナーの重量平均径 D_4 （ μm ）が3.5 $\leq D_4 \leq 6.5$ であり、且つ、個数粒度分布における3.17 μm 以下の粒子の存在割合N（個数%）との関係が、 $35-D_4 \times 5 \leq N \leq 180-D_4 \times 25$ となるように調整した上で、現象像部における戻トナー-保持体の表面移動速度を、静電像保持体の表面移動速度に対し1.05 \sim 3.0倍と高く設定することにより、粗度、粗度の関係による影響が少なく、常に安定した均一な帯電量のトナーコート層が得られ、フロッチが発生せず、カブリが少なく、細線の再現性に優れ、飛び散り、尾引きのない高品位な画像が長期の耐久において安定に得ることができ、

[0041] また、高速度のプロセススピードで本発明の構成を適用しても、トナー保持体、静電像保持体へのトナー融着等による劣化やトナー自体の劣化が少なく、非常に安定した耐久性を示す。

[0042] 以上のような効果を得られる理由は、必ずしも明確ではないが以下のよう推定される。

[0043] すなわち、本発明に係るトナー-保持体の表面粗度 R_a （ μm ）を1.5以下にすることで、戻トナー保持体上のトナー層が薄層化される。この時、戻トナーの粒度分布を上記範囲に調整することで戻トナー保持体上のトナー層中のトナーの総表面積が最適化するので、過剰に帯電することなくシャープなトナー分布を呈する良好な状態となり得る。また、戻トナー-保持体上のトナー層は薄層化されている為、戻トナー-保持体表面の移動に伴い、相対的に擦れ効果を受けることが可能となり、戻トナーは凝集体を生じることなく、戻トナー-保持体上で非常に高い粘着性を形成する。これにより、上記の如き種々の問題は未然に防止・抑制され、忠実な画像形成が達成された。

[0044] 本発明では、トナー-保持体上に形成されるトナー層の表面粗度当りのコート量を戻トナー-保持体の表面粗度 R_a （ μm ）と後述するトナー層間隔手段とにより、

$w/\rho=0.2\sim0.8$
[w: トナー-保持体表面1 cm^2 あたりのトナーコート重量 (mg)]

ρ : トナー真密度 (g/cm^3)]と極めて少量となるように設定する。

[0045] トナー-保持体上に形成されるトナー層の単位面積当たりのコート量と、トナー真密度の関係 w/ρ が0.2未満の場合は、トナー-保持体上のトナーの荷電が過剰となるため、スリーブとのクローン力が高まり、現象が困難となり画像形成低下を生じる。また、フロッチ現象やスリッピーゴースト現象を引き起こし易くなる。逆に w/ρ が0.8を超える場合は、帯電が少なくなり、画像上でのトナーの尾引きや飛び散りが改善されず好ましくない。

[0046] なお、トナー真密度は株式会社（株）により測定した。

[0047] 本発明では、トナー-保持体の表面移動速度を静電像保持体の表面移動速度に対し1.05 \sim 3.0倍とすることで、戻トナー-保持体上のトナー層は適度な擦れ効果を受ける為、静電像の忠実再現が良好なものとなる。

[0048] 戻トナー-保持体の表面移動速度が、静電像保持体の表面移動速度に対し1.05未満である場合、戻トナー層の擦れ効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像するに際して、静電像へのトナー供給量が不足し画像粗度が降下する。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー-保持体へのトナー固着が促進、促進される。好ましくない。

[0049] 本発明では、トナー-保持体の表面粗度 R_a

【0083】昇温時のDSC曲線において、上記温度領

【0087】中でも好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラマー触媒を用いて重合した低分子量のポリアルキレン及びこの時の副生成物；高分子量のポリアルキレンを熱分解して得

【0094】 具体的な化合物例としては、
(A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$
(B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$

【0103】(GCの測定条件) -
装置 : HP 5890 シリーズII (横河電
気社製)

【0094】 具体的な化合物例としては、
(A) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$
(B) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$

カメラ : SGE HT-5 6m×0.53mm
 ID×0.15μm
 キャリアガス: He 20ml/min Consta
 nt Flow Mode
 オーブン温度: 400℃→450℃
 注入口温度: 40℃→450℃
 検出器温度: 450℃
 検出器 : FID
 注入口 : プレッシャーコントロール付

[0104] 以上の条件で注入口を圧力コントロールし、最速流量を一定に保ちつつ測定し、n-ヘプタフィンを標準サンプルとして用いた。

[0105] トナー組成物中に磁性粒子粉末を分散させた磁性トナーを用いることは、本発明の画像形成方法の好ましい形態である。

[0106] 本発明に係るトナーを磁性トナーとする場合、磁性トナーは下記の式で定義されるトナーのバツキヤング時の空隙率を0.50～0.70とすること、トナーの帯電特性が向上し、良好な画像を形成する。

[0107] 空隙率=(真密度-空隙密度)/真密度

[0108] 一般にトナーは、主に現像剤用材料とトナー一規則プレード間で摩擦帯電が行われる。磁性トナーのバツキヤング時の空隙率が0.50未満の場合で摩擦帯電が繰り返されると摩擦帯電が通利となるばかりでなく、トナー粒子表面の劣化を加速させる。また、0.70を超えると十分な摩擦帯電が得られない。特にこの傾向は、上述の如き微粒子のトナーを用い、トナー担持体上のトナー層を薄層化した場合に顕著となる。

[0109] 本発明においてトナーの真密度は以下のようにして測定する。

[0110] トナー約1gを1R測定用検知成型型に入れ、約200kgf/cm²の圧力で1分間加圧し成型する。このサンプルの体積及び重量を測定し密度ρを求め、

[0111] 本発明のトナーのタツプ密度の測定はパウダーメーター(ホソカワミクロン(株)社製)を用い、数バウダースターに付属している容器を使用して、数バウダースターの取扱説明書の手順にしたがって測定した値を言う。

[0112] ところで、本発明の画像形成方法は、トナー担持体上のトナー層を薄層化している為、トナーの帯電特性を向上させることに優れており、特に、磁性トナーの表面特性を良好に反映させることが出来る。そこで、本発明者は、磁性トナーに添加される磁性粒子粉末についても最速検射したところ、磁性粒子粉末の最表面組成及び構造を特定すること、で、画像形成方法とのマッチングが極めて良好で、得られる画像の質々の特性が格段に向上することを見出した。

[0113] 本発明に係る磁性トナーでは、磁性酸化鉄粒子のケイ素元素(Si)の含有率が鉄元素(Fe)を

基質にして、0.2～3.0重量%であり、且つ、磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が0.8～6.0である磁性粒子粉末を含有することが好ましい、更に好ましくは、ケイ素元素の含有率が鉄元素を基準として、0.4～2.0重量%であり、且つ、磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Siの原子比が1.2～4.0である磁性粒子粉末である。

[0114] 特に好ましくは、磁性酸化鉄粒子表面を、更に反応性を有する表面改質剤で被覆する3段処理を施した磁性粒子粉末である。

[0115] 本発明に係る磁性酸化鉄粒子では、磁性酸化鉄中に含有されるケイ素元素は基本的に磁性酸化鉄粒子の内部と最表面の両方に存在する。すなわち、磁性酸化鉄粒子の製造に際し、鉄元素(Fe)に対してケイ素元素換算で0.4～2.0重量%に相当する水溶性ケイ素酸の添加や析出条件を制御することにより、磁性酸化鉄粒子中に存在するケイ素元素の分布が内部から表面に向かって連続的、又は、段階的に増加し、最表面にてFe/Siの原子比が0.8～6.0となる様に調整される。これにより最表面に存在するケイ素化合物は磁性酸化鉄粒子表面に強固な構造をもって存在することが出来るので、磁性酸化鉄粒子をトナー中に添加し使用しても表面状態は殆ど変化しない。

[0116] また、磁性酸化鉄粒子の最表面のケイ素原子量は、本発明に係る磁性粒子粉末の流動性及び吸水性と相関があり、磁性粒子粉末を含有する磁性トナーのトナー物性に大きな影響を与える。更に、磁性粒子粉末を反応性を有する表面改質剤で処理する際の表面処理状態にも関与する。

[0117] 磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が0.2重量%未満でFe/Si原子比が6.0を超える場合、ケイ素元素は磁性酸化鉄粒子の内部に多く存在することになり、磁性トナーへの改善効果、特に磁性トナーの流動性の改善程度が悪い。逆に、Fe/Si原子比が0.8未満の場合、ケイ素元素の大部分が磁性酸化鉄粒子の表面近傍に存在するので高湿度下における帯電性に支障を来す。また、この様な状態の磁性酸化鉄粒子に後述の如き表面処理すると、処理剤の被覆状態が不十分となり好ましくない。

[0118] 一方、磁性酸化鉄粒子中のケイ素元素の含有率が3.0重量%を超え、Fe/Si原子比が6.0を超える場合、ケイ素元素の添加効果が現れしづらばかりか、磁性酸化鉄粒子の帯電特性に影響を及ぼし、好ましくない。逆に、Fe/Si原子比が0.8未満の場合、高湿度下での帯電性に支障を来すばかりか、結着樹脂中への分散性も低下し、磁性トナーの現象や耐久性に問題を生じる。

[0119] 本発明において、磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/Si原子比及び後述するFe/AI原子比は、X線光電子分光法(XPS)によってそれぞれ以

コーンオイル、フッ素炭素シリコーンオイル等が好ましい。

[0127] 上記の如き反応性を有する表面処理剤は、処理剤となる磁性酸化鉄粒子100重量部に、0.05～5重量部添加され、被覆処理が施される。より好ましくは、0.1～3重量部、特に好ましくは0.1～1.5重量部である。

[0128] 本発明に係る磁性粒子粉末は、例えば、下記方法で製造される。

[0129] まず、第一鉄塩水溶液と鉄粉、鉄水溶液中のFe²⁺に対し0.90～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に、酸含有ガスを通気することによりマグネサイト粒子を生成させるにあたり、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩のいずれかにあらかじめ水可溶性ケイ酸塩を鉄元素に対してケイ素元素換算で、全含有量(0.4～2.0重量%)の50～99%添加し、85～100℃の温度範囲で加熱しながら、酸含有ガスを通気し、0℃の温度範囲で冷却することにより、前記水酸化第一鉄コロイドからケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子を生成させる。その後、酸化反応終了後の懸濁液中に残存するFe²⁺に対して1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液及び残りの水可溶性ケイ酸塩、すなわち、全含有量(0.4～2.0重量%)の1～50%を添加して、更に85～100℃の温度範囲で加熱しながら、酸化反応してケイ素元素を含有した磁性酸化鉄粒子を生成させる。

[0130] 更に、アルミ水酸化物で処理する場合、は、ケイ素元素を含有する磁性酸化鉄粒子が生成しているアルカリ性懸濁液中に水可溶性アルミニウム塩を生成粒子に対してアルミニウム元素換算で0.01～2.0重量%になるように添加した後、pHを6～8の範囲に調整して、磁性酸化鉄表面にアルミ水酸化物として析出させる。次いで口通、水洗、乾燥、解砕する。

[0131] これらの磁性酸化鉄粒子は、必要に応じて前述の如き反応性を有する表面改質剤により粒子表面が被覆処理される。被覆処理の方法としては、乾式処理法と湿式処理法の2つの方法が挙げられる。乾式処理法は、磁性酸化鉄粒子を水、又は、有機溶剤に分散させてスラリー化し、攪拌しながら表面改質剤を添加する方法であり、脱水と乾燥の工程でケーク状の乾燥物となることを余なくされ、トナー中に添加する際、均一分散が困難となり好ましくない。一方、乾式処理法としては、ヘンセルミキサーやスパーミキサー等の高速攪拌機を用いる方法とシンブレーションミックスマラーの如きホイール型攪拌機、又は、細かい機を用いる方法が挙げられる。

本発明では磁性粒子粉末の表面処理を施しながら、分散性をも向上させ、粉体特性を好ましく調整すること、が可能である後者の方法が選択される。すなわち、ホイール型攪拌機、又は、細かい機を用いた場合、圧縮作

用により磁性粒子粉末の粒子間に介在している反応性を有する表面改質剤を磁性粒子粉末表面に押し広げ、そして、せん断作用によって表面改質剤を引き延ばしなげら磁性粒子粉末の凝集を解き、更に、へらなどで作用により均一処理が施されることにより、個々の粒子表面が高度に改質処理された本発明に係る磁性粒子粉末が得られる。

【0132】本発明では、磁性酸化鉄粒子への反応性表面改質剤の添加方法としては、反応性表面改質剤を直接、又は、溶解点の溶剤に溶解した後、吸着剤

【0133】反応性表面改質剤の固定化を促す為、吸着剤の処理の際には、磁性酸化鉄粒子が保持する水分量は下記に如く制御される。

【0134】すなわち、吸着剤処理時の乾燥温度を40～110℃、且つ、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量を0.4～1.0重量%の範囲にする。これにより、前記に例示した如きシラン等の加水分解とその後の縮合反応を促進すると共に、アルコールの如き分解生成物を気化させ、除去することができ、トナー用磁性粒子粉末として好ましいものとなる。

【0135】なお、吸着剤処理時の乾燥温度は、用いるボイラー型乾燥機、又は、かいらい機の処理温度（荷重、回転数）や処理量により調整され、外部から加熱しても良い。

【0136】他方、磁性酸化鉄粒子の保持する水分量は、後述する様に磁性酸化鉄粒子のケイ素元素含有量と表面構造で制御する。

$$\text{平均値} = \frac{\text{平均乾燥より算出した磁性酸化鉄粒子の表面積}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{算出して得た磁性酸化鉄粒子のBET比表面積}(\text{m}^2/\text{g})}$$

【0143】ここで、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積の算出は次のように行う。

【0144】BET比表面積は、湯浅アイオニクス（株）製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソープ1を使用し、吸着ガスに窒素を用い、BET多点法により求める。サンプルの前処理としては、50℃で10時間の脱気を行う。

【0145】また、平均粒径の測定及び磁性酸化鉄粒子の表面積の算出は次のように行う。

【0146】磁性酸化鉄粒子の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、4万倍に拡大したものに、任意に250個選定後、投影径の中のMartin径（定方向に投影面積を2等分する線分の長さ）を測定し、これを個数平均値で表す。

【0147】表面積の算出には磁性酸化鉄を平均粒径を直径とした時と仮定し、通常の方法で磁性酸化鉄の密度を測定し表面積の値を求める。

【0148】
〔改3〕

は、アルミニウム元素に換算して0.01～2.0重量%のアルミニウム化合物で処理されていることが好ましい。

より好ましくは、0.05～1.0重量%である。
【0155】磁性酸化鉄粒子に含有されるアルミニウム元素の一部は酸化物、或いは水酸化物、或いは含水酸化物等の状態で磁性酸化鉄粒子表面に存在する。通常、磁性酸化鉄粒子を構成する鉄等の遷移金属元素と酸素の結合に比べて、アルミニウム元素と酸素の結合の分極は大きい。また、アルミニウム元素を含有する磁性体の帯電性のために、アルミニウム元素を含有しない磁性体と比べて良好なものとなると考えている。なお、この傾向は、ケイ素元素についても同様である。

【0156】アルミニウム元素に換算して0.01重量%未満の場合、その効果は少なく、逆に2.0重量%を超える場合、磁性トナーの帯電特性、特に高湿度下の帯電特性が悪化する。

【0157】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/A1原子比が0.3～10.0であることが好ましい。より好ましくは0.3～5.0、0.5～10.0であることが好ましい。これにより、磁性酸化鉄粒子の表面に、磁性酸化鉄粒子が吸着する水分が減少し、帯電特性が向上する。特にアルコキシル基を有するシラン化合物やアルコキシル基を有するシラン化合物を表面改質剤として選択する場合に有効である。

【0158】磁性酸化鉄粒子の最表面におけるFe/A1原子比が0.3未満の場合、トナーの帯電特性、特に高湿度下の帯電特性が悪化する。より好ましくは、0.3～10.0を超える場合には、帯電安定化の効果を得られない。
【0159】さらに本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、平均粒径が0.1～0.4μmであることが好ましい。より好ましくは0.1～0.3μmである。

【0160】さらに本発明のより好ましい系の一つとしては、磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0m²/g以下、好ましくは12.0m²/g以下を満足することである。磁性酸化鉄粒子のBET比表面積が15.0m²/gを超える場合、磁性酸化鉄粒子の水分吸着性が増加し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの吸着性、帯電性に悪影響を及ぼす。

【0161】本発明者らは、鋭意検討の結果、磁性酸化鉄粒子の水分吸着特性、その表面における細孔が大きく関与しており、細孔容積をコントロールすることが最も重要であることを見出した。磁性酸化鉄粒子の全細孔容積が7.0×10⁻³～15.0×10⁻³ml/g、より好ましくは、8.0×10⁻³～12.0×10⁻³ml/gであることが好ましい。

【0162】磁性酸化鉄粒子の表面全細孔容積が7.0×10⁻³ml/g未満の場合、磁性酸化鉄粒子の水分保持能力が著しく低下する。そのため、低湿度下の環境にお

いて、磁性酸化鉄を含有している磁性トナーは、チャージアップしやすく、画像濃度低下を生じやすい。

【0163】細孔容積が15.0×10⁻³ml/gを超える場合、結着樹脂との付着性が弱く、磁性トナー粒子から磁性酸化鉄粒子が脱離し、その結果として、画像濃度低下等の悪影響を及ぼす。さらに、磁性酸化鉄粒子の表面細孔は、水分の吸着に大きく関与し、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーの水分吸着性は、トナーの帯電特性に大きく関与している。そのため、高湿度下の環境において、磁性酸化鉄粒子を含有した磁性トナーは、放電により吸湿しやすく帯電量の低下を生じ、その結果、画像濃度低下を生じやすい。

【0164】さらに、本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、表面の細孔分布において、細孔径20Å未満の細孔（ミクロポア）の全比表面積が、細孔径20Å以上（20Å～500Å）の細孔（メソポア）の全比表面積以下となることが好ましい。

【0165】磁性酸化鉄粒子の表面細孔径は、水の吸着に影響が大きい。小さな細孔の場合は、吸着水が吸着しにくい。磁性酸化鉄粒子の細孔径20Å未満の細孔の全比表面積が、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積を超える場合は、吸着水が脱着しにくい吸着サイトが、より多く存在することとなり、磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーにおいて、特に高湿度下の長期放置において帯電特性が著しく低下し、さらには帯電特性の回復が困難である。

【0166】本発明に使用される磁性酸化鉄粒子の表面構造を上記の如く制御することで、磁性酸化鉄粒子の窒素ガスにより吸着等温線において吸着側と脱着側の等温線にヒステリシス（すなわち、差）が、任意の相対圧における吸着等の吸着ガス濃度が4%以下とすることが可能となる。

【0167】窒素による吸着等温線にヒステリシス（すなわち、差）を生じることとは、その細孔において細孔入口が狭く、内部の細孔が広がっているインクボルトタイプの細孔を有しているものであり、吸着した物質（水）が脱着しにくい構造となり、磁性酸化鉄粒子を含有するトナーにおいて、特に高湿度下の帯電特性に悪影響を及ぼすものである。また、上述の如き表面処理方法を用いた場合、反応性表面改質剤の磁性酸化鉄粒子表面への吸着状態が均一なものとならない。

【0168】本発明における磁性酸化鉄粒子の全細孔容積、細孔径20Å未満の細孔の全比表面積、細孔径20Å以上の細孔の全比表面積、及び、窒素ガスによる吸着等温線は次のように求める。

【0169】測定装置としては、全自動ガス吸着装置：オートソープ1（湯浅アイオニクス（株）社製）を使用し、吸着ガスに窒素を用い、相対圧力0～1.0まで吸着40ポイント及び脱着40ポイントの測定を行い、d

Boerのt-プロット法、Kolvin式及びB. J. H法により細孔分布を算出し、それぞれ求める。サンプルの前処理としては、50℃まで10時間の脱気を行う。

[0170] 以上のように、表面構造を精密に制御した磁性粒子粉末を添加した磁性トナーを用いることにより、トナー担持体上のトナー層を薄層化し、高還磁化させるような適切な使用条件において、良好な帯電特性を維持し、プロシエ現象やスリープゴースト現象、更にトナー自体の劣化を未然に防ぎ、高品位な画像を得ることが可能となる。

[0171] 本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF不溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量2,000～3万の領域にメインピークを有する分子量5万未満の低分子成分と分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子量5万以上の高分子成分からなるものが好ましい。

[0172] 該結着樹脂のメインピークの分子量が20,000未満の場合、又は、分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくは、ショルダーを形成しない場合、トナーの機械的強度が低下するが、トナーが劣化し易くなる。このため、画像露度の低下等の画像劣化を生じ易くなる。また、トナーの耐オフセット性も低下するものとなる。特に、メインピークのピーク分子量が2,000未満の場合には、上記の如きワックス成分による可塑性が急激なものとなるため、耐高湿オフセット性や保存性に重大な問題を生じる。また、同様に相転移を生じ易くなるため、トナーの帯電率も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超え、該ワックス成分や他のトナー構成材料の分散状態が良好化しているため現像特性は向上するものの、定着性が十分なものではなく、また、粉砕法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

[0173] すなわち、該結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとして求められる静電性のバランスを取り易くすることが出来る。

[0174] また、本発明に係るトナーの結着樹脂成分は、實質的にTHF不溶分を含まず、THF不溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量10万以下を示す高分子成分の面積比が0.5～2.5%以上とすることで本発明の画像形成方法とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量1,000以下を示す低分子成分の面積比が15%を超えると、トナーの機械的強度が低下し、上記の如き問題がより顕著となる。更に、トナー担持体やドラム表面へのトナー融着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量10万以上を

示す高分子成分が0.5%未満の場合、他のトナー構成材料の良好な分散状態の維持が困難となり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低湿低電圧露度下の画像カブリや高湿高電圧露度下の画像露度低下が顕著なものとなる。特に上述の如きワックス成分を用いた場合、急激に可塑性が進行するため、上述の如き問題がより顕著となる。逆にTHF不溶分や分子量10万以上の高分子成分が2.5%を超えて存在すると、低湿定着性やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な帯電率が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に熱溶融混練等により外的に混合力を高めても、機械的断力による高分子鎖の切断を生じ、低湿定着性と耐高湿オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。

[0175] これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必要とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

[0176] 更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF不溶分のGPCの分子量分布において、分子量10万以上の領域に相当する高分子成分が、多官能性官能開始剤、及び/又は、多官能性不飽和単量体を用いて得られた重合体を用いることで、低湿定着性と耐高湿オフセット性を高度に達成しつつ、そのバランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更には保存性等を格段に向上させることができる。

[0177] 本発明者等は、この理由を下記のように考えている。

[0178] すなわち、THFに可溶性な緩やかな結着、もしくは分枝構造を有する前記高分子成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比較加算定着時のトナーの弾性を維持することができ、また、前記ワックス成分とのマッチングが良好で、可塑性された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低湿定着性と耐高湿オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子成分を添加することで、トナー製造時に熱溶融混練を経ることにより局部的に相分離した前記揮発成分やワックス成分により可塑性にされた低湿露度部分との粘着性を解消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することができ、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を維持することもできるので、画像形成装置から受ける外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、露度画像形成量とのマッチングも容易となる。

[0179] 本発明において結着樹脂成分の分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

[0180] (樹脂のGPCの測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : KF801-7 (ショウテックス社製) の7道

温度 : 40℃

溶媒 : THF

流速 : 1.0 ml/min.

試料 : 濃度0.05～0.6重量%の試料を0.1 ml

注入

[0181] また、試料は以下のようにして作製する。

[0182] 試料をTHF中に入れ、長時間放置した

後、十分攪とうしTHFと良く混ぜ(試料の含有率がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ(ポアサイズ0.45～0.5μm、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5東ソー社製、エキクロディスク25CRガルマンサ-イェンズジャパン社製などが利用できる)を通して、そのを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

[0183] 以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

$$W_1 - \frac{(W_1 + W_2)}{(W_1 - W_2)} \times 100$$

[0184]

[0185]

結着樹脂の製造方法としては、該溶液ブレンド法が最も好適である。

[0190] 本発明に係る結着樹脂の低分子成分と高分子成分の割合は30:70～90:10であり、特に溶液ブレンド法に製造する場合には50:50～85:15である。つまり、高分子成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化する。また、溶液混合時に粘度が上昇し、結着樹脂の形成の相溶性や分散性が悪化したり、結着樹脂の分子鎖の切断を招く。更にこのような結着樹脂と他のトナー構成材料とを溶融混練しても、該トナー構成材料の分散不良や團析を引き起こす。逆に該高分子成分が上記範囲より少ないとトナーの耐高湿オフセット性が不十分なものとなるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。

[0191] 本発明に係る結着樹脂の高分子成分の割合として本発明に用いることの出来る割合として、乳化成法や熱溶融混合法が挙げられる。

[0192] このうち、乳化成法は、水にほとんど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水中中に分散させ、水性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合が行われる相(重合体と単量体からなる相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高湿台座のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生

(2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン (4) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のアクリレートとメタクリレート、

アルカリとしては、Na, K, Ca, Li, Mg, Ba などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物； Zn, Ag, Pb, Ni などの遷移金属の水酸化物； Al, Fe, Cu, Ni, Mn, Al, K, Ca, Li, Mg, Ba などの 4 級アルミニウム塩の水酸化物などがあり、特に好ましい例として、NaOHやKOHが挙げられる。

[0213] 本発明において上記ケトン反応は、共重合体中のカルボン酸基及びカルボキ酸エステル部位の全てに渡って行われる必要はなく、部分的にケトン反応が進行し、極性官能基に変わってはいけい。

【0214】また、ケル化反応に用いるアルカリの量は、バインダー樹脂中の活性基の種類、分散方法、構成モノマーの種類などによって一値に決定し難いものであるが、バインダー樹脂の酸価の0.2～5倍当量であればよい。0.2倍当量より少ない場合はケル化反応が十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少なくなる。超量として後の架橋反応が不十分となる。逆に5倍当量を超える場合は、カルボン酸、エステル部位などの官能基に対し、エスターの加水分解、ケル化反応による塩の生成などによって官能基に影響を及ぼす。

【0215】尚、酸価の0.2～5倍当量のアルカリ処理を施した時は、処理後の残存カチオンイオン濃度が5～1000 ppm 以下に生まれ、アルカリの量を規定するの好ましい用いることができる。

【0216】本発明に係るトナーには、酸トナー製造時における樹脂組成物の高水分領域の架橋を促進する為に、含有腐有機化合物を添加してもよく、特に酸化性や昇華性に富む有機金属化合物を配位イオンや対イオンとして含有し、蓄む有機塩基を有する。

【0217】金属イオンと配位子が対イオンを形成することによって、有機塩化合物のうちで上記のような性質を有するものとして、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチルアミン、サリチルアルデヒド、サリチルサリチル酸、ジトール・ブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルサリチン、プロピオンアセト酸などの低分子カルボン酸、例えば、酢酸塩やプロピオン酸などの低分子カルボン酸などがある。

【0218】一方、本発明に係る結着樹脂の低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができるが、しかしながら、現状合成方法では、高圧で重合させて反応温度を巡めることで、低分子重合成分を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶媒重合方法では、溶媒によるラジカルの遷移移動の速を利用して、また、重合開始剤と重合成分中の低分子量成分とで低分子重合成分を他知の条件下で容易に得ることができることは好ましい。特に、重合開始剤の使用量を最小にするという点に抑え、重合開始剤の濃度の影響を極力抑えるという意味で、加重条件下での溶媒重合が有効である。

【0219】本発明のトナーに用いられる結着樹脂の高分子組成成分を得る為のモノマー及び、該低分子組成成分を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

[0220] 例えばはスレン、o-メチルススレン、m-メチルススレン、p-メチルススレン、p-メトキシススレン、p-フェニルススレン、p-クロルススレン、3,4-ジクロルススレン、p-エチルススレン、2,4-ジメチルススレン、p-n-ヘキシルススレン、p-t-o-ジメチルススレン、p-n-ヘキシルススレン、p-n-o-オクタルススレン、p-n-ノニルススレン。

レン、 p - n -デシルスチレン、 p - n -ドデシルスチレン、等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ナフタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビリリデン、臭化ビニル、ホ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ペンテノ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ノオクタチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸一、二-エチルヘキシル、メタクリル酸トリエチルアミノエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジェチルアミノエチルなどの α -メチル脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノ-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ノオクタチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸一、二-エチルヘキシル、アクリル酸トリエチル、アクリル酸二-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ドデカールエチル、アクリル酸フェニルなどの芳香族モノカルボン酸エステル類；ビニルアルコール、ビニルエーテル、ビニルエーテル、ビニルインブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメタケトン、ビニルヘキシレン、メチルビニルプロペナルトンなどのビニルケトン類； N -ビニルピロール、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルインドール、 N -ビニルピリドンなどの N -ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはその誘導体；のビニル系モノマー。出題もしくは2つ以上用いられる。

【0221】これらの結着脂質成分は、トナーの製造に際し、予め配ワック成分を混合、分散させておくことと好ましい。特に、バイナリ製造時に該低分子量ワックス成分と高分子量成分とを溶剤に予備溶解した後、低分子量成分を溶剤に添加する方法が好ましい。予め低分子量ワックス成分と高分子量成分を混合しておくこと、ミクロ領域での相分離が穏やかで、高分子成分を再溶解させず、低分子成分との良好な分散状態が得られる。

【0222】係る重合体溶液の固体濃度は、分散液、
精製時の樹脂の質防止、操作性等を考慮し、5~70
重量%以下であることが好まし、高分子重合体成分と
低分子増ワックス成分との調液は5~60重量%以
下、低分子重合体溶液は5~70重量%以下であること
が好ましい。

【0223】高分子重合体成分と低分子置ワックス成分を溶解又は分散せよとさせる方法は、攪拌混合により行われ、回分式でも連続式でも好まれない。

【0224】 100重量部添加し攪拌混合を行うことで、酸分子重合体溶液の固形分濃度に対して、酸分子重合体溶液を10～100重量部添加し攪拌混合を行うことである。

あり 回分式でも凍結式でもさしつかえない。

【0225】本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用いられる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシロール、ソルベントナフサ3号、ソルベントナフサ2号、ソルベントナフサ3号、シクロヘキサン、エチルベンゼン、ソルベツツ100、シクロツツ150、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、アミルアルコール、シクロヘキサンノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルシリゾルケトン、シクロヘキサン等のシロソル系溶剤、酢酸エチル、n-酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール等のケトン系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、エーテル系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これらを混合して用いても好ましい。

【0226】有機溶剤を除去する方法は、重合体の有機溶剤溶液を加酸後、真空中で、有機溶剤の10〜80重量%を除去した後、減圧下で、残存溶剤を除去するのが良い。この時、有機溶剤は、用いた有機溶剤の沸点以上、20℃以下に保持する必要がある。有機溶剤の沸点を下げると溶剤留去時の効率が悪く、有機溶剤中の重合体に不必要な劣化力がかかったり、各構成重合体の平均分子量を大きくしたり、重合体の相分離を起こす。また、20℃を越えると重合体の解重合が起こる。分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モノマー生成による製品樹脂内への残存モノマーの混入を招き、電子写真用トナーバインダーとして不適当なものとなる。

【0227】結着樹脂成分にワックス成分を予め混合、分散させておく場合、該結着樹脂成分中の單環成分は、0.2重量%未満に制御される。該單環成分の残存量が0.2重量%以上になると前述の如き可塑化に起因する問題を生じるだけでなく、ハインダー樹脂自身の保存性にも影響を生じる。

【0228】以上の製造方法によって得られた数トナー用樹脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は言うまでもなく、低分子量重合体と高分子重合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされる。

【0229】本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物の屈折率やガラス転移温度 (T_g) は $50 \sim 70^\circ\text{C}$ になるように調整される。 T_g が 50°C より低いと高温雰囲気下での現像剤の劣化や加熱定着時でのオフセットの原因となる。また、 70°C を超えると定着性全般に影響を及ぼす。

【0230】本発明において樹脂のT_gは示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエル

マー型)を用い測定した。

[0231] 測定装置は長さ約20mm、好ましくは10mmを精密に秤量する、これをアルミバンに入れ、リフレックスを用いて空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/分で常温室下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメイネーレークの吸熱とピークが得られる。このときの吸熱とピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の値と示差熱分析との交点とを決定した。

【0232】本発明のトナーにおいては希電安定性、現像性向上の爲、荷電制御剤を添加することが好ましい。

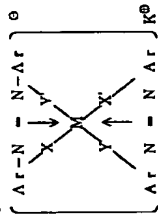
【0233】正荷電制御剤の具体例としては、一般にニトロジ、炭素数2〜16のアルキル基を含むアジン系染料（特公昭42-1627号公報）、塩基性染料（例えばC. I. ベンジック イエロー 2 (C. 41 000)、C. I. ベンジック イエロー 3 (C. 41 000)、C. I. ベンジック イエロー 3、C. 41 000)。

I. ベーシック レッド 1 (C. I. 45160),
C. I. ベーシック レッド 9 (C. I. 4250
0), C. I. ベーシックバイオレット 1 (C. I.
42535), C. I. ベーシック バイオレット 3
(C. I. 42568), C. I. ベーシック バイオ
レット10 (C. I. 45170), C. I. ベーシッ
ク バイオレット 14 (C. I. 42510), C.
I. ベーシック ブルー 1 (C. I. 42025),
C. I. ベーシック ブルー 3 (C. I. 5100
5), C. I. ベーシック ブルー5 (C. I. 421
40), C. I. ベーシック ブルー 7 (C. I. 4
2595), C. I. ベーシック ブルー 9 (C.
I. 52015), C. I. ベーシック ブルー 24
(C. I. 52030), C. I. ベーシック ブルー
25 (C. I. 52026), C. I. ベーシック ブ

ル 26 (C. I. 44025)、C. I. ベーシ
ク グリー 1 (C. I. 42040)、C. I. ベー
ーシク グリー 4 (C. I. 42000) など、
これは塩基性染料のレーキ顔料 (レーキ化料) として
、は、リタンダステン酸、リモノブデン酸、リタン
グステンモリブデン酸、タンニン酸、ラクリン酸、没食
子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、
C. I. ソルベント ブラック 3 (C. I. 2615
0)、ハンザイエロー-G (C. I. 11680)、C.
I. モーデル ブラック 11、C. I. ビグメン
ト ブラック 1 等が挙げられる。

【0234】または、例えばペンゾルメチルヘキサデシナルエンモニウムクロライド、デシルトリウム塩あるいはアセンモニウムクロライドの四級アモンモニウム塩であり、アミノ基を含有するピニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂が挙げられ、好ましくはニグロシン、四級アモンモニウム塩、トリフェニルメチル系含窒素化合物、ポリアミン等が好ましく用いられる。

[0235] また、負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号、同42-27596号、同44-6397号、同45-26478号など記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-13338号に記載されているニトロアミン酸及びその塩或いはC. I. 14645などの染料料、特公昭55-42752号、特公昭58-41508号、特公昭58-7384号、特公昭59-7385号などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZ一般式 [1]

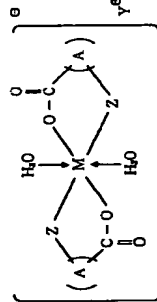


式中Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Fe等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基及び炭素数1~18のアシル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1~4のアシル基) である。K[⊕] は水素、ナトリウム、カルウム、アンモニウム、酢酸アンモニウムを示す。

[0237]





[化2]

[11]



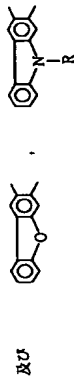
[0238]

[化3]

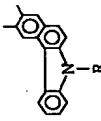
式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Feなどがあげられる。Aは、 (アリール基等の置換基を有しているもよい)、X-、X-、X-、



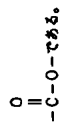
(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)



(Rは、水素原子、C₁~C₁₀のアシル基又は



アルケニル基)を表わす。Y[⊕]は水素、ナトリウム、カルウム、アンモニウム、酢酸アンモニウム等があげられる。Zは-O-或いは

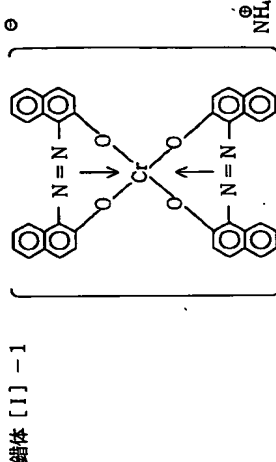


である。

[0239] 以下に該アゾ系金属錯体 [1]、及び、塩 [化4]

基性有機酸金属錯体 [11] の具体例を示す。

[0240]

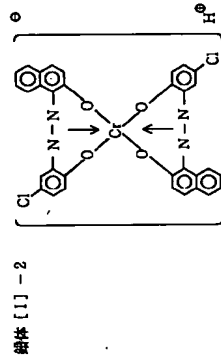


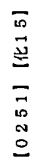
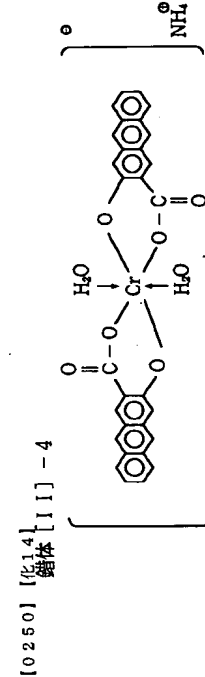
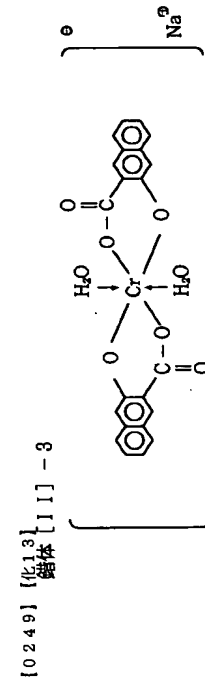
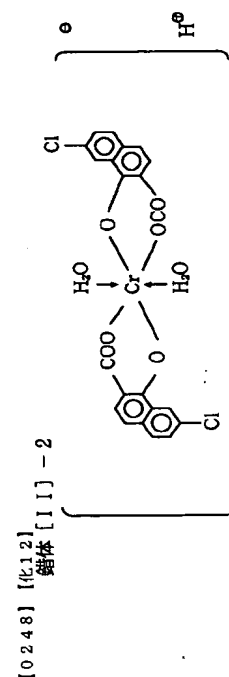
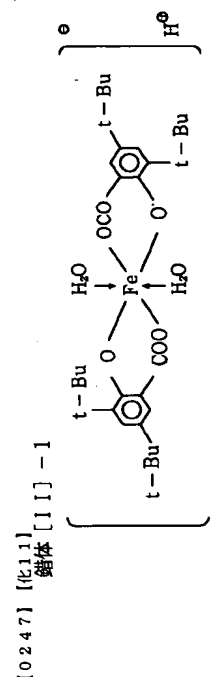
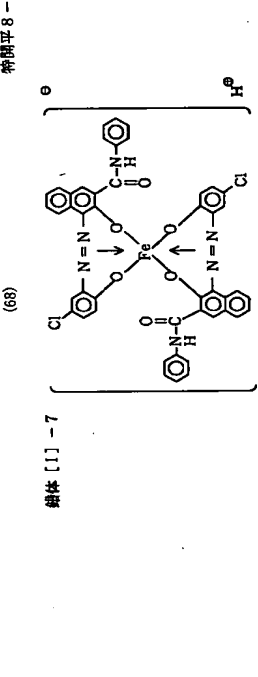
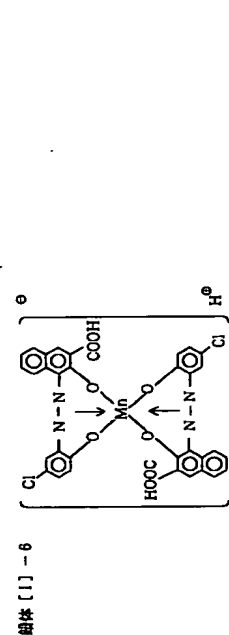
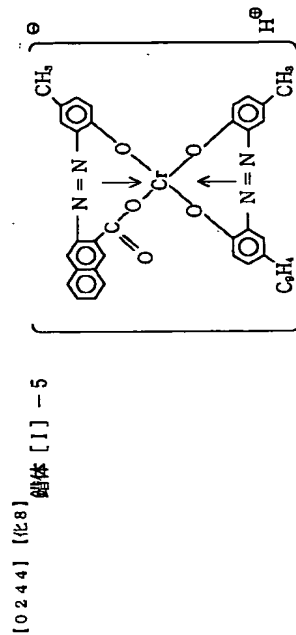
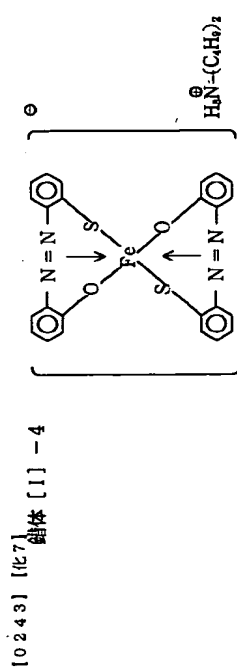
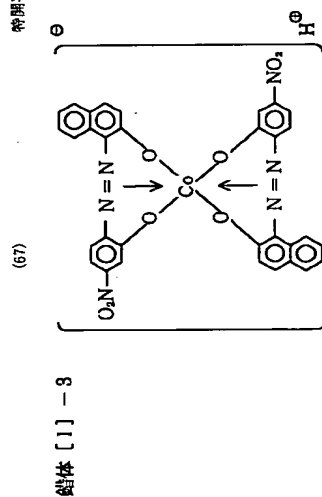
[0242]

[化6]

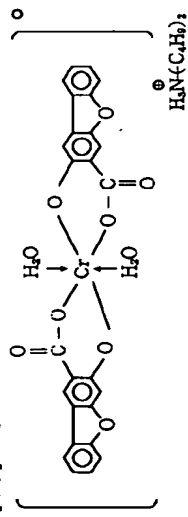
[0241]

[化5]

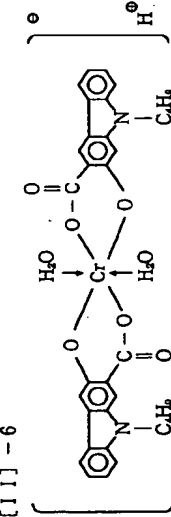




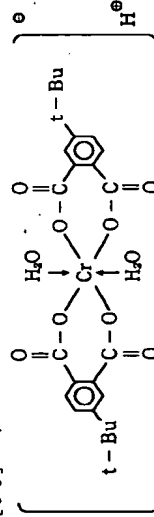
錯体 [I I] - 5



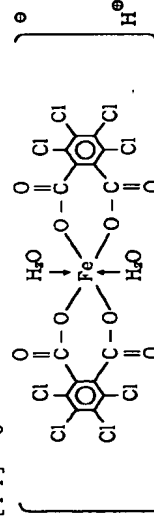
[0252] [化16] 錯体 [I I] - 6



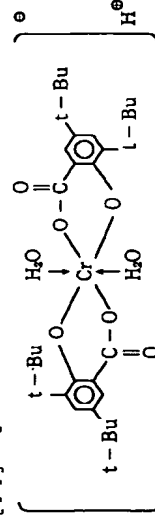
[0253] [化17] 錯体 [I I] - 7



[0254] [化18] 錯体 [I I] - 8

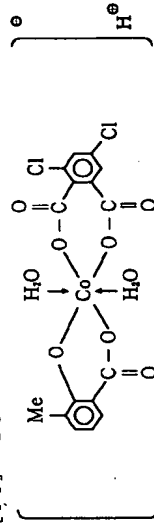


[0255] [化19] 錯体 [I I] - 9



[0256] [化20]

錯体 [I I] - 10



[0257] これらの金属錯体は、単独でも或いは2種以上組み合わせて用いることが可能である。

[0258] 上記金属錯体を荷電増強剤として用いる場合、添加量は上述した様に良好な導電率を保持しつつ、上記荷電増強剤による現象スリープ基面の汚染による現像力の低下及び環境安定性の低下といった弊害を最小限に抑えるために結晶樹脂100重量部に対して、0.1~5重量部の添加量が好ましい。

[0259] また、本発明の磁性トナーには、荷電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉体あるいは、酸化チタン微粉体を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

[0260] 本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びヒュムドシリカ等から製造されるいわゆる乾式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残速のない乾式シリカの方が好ましい。

[0261] さらに本発明に用いられるシリカ微粉体は疎水化処理しているものが好ましい。疎水化処理するにシリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

[0262] 疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエチルシラン、ジメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエチルシラン、ペンジメチルクロロシラン、ペンジメチルエチルシラン、β-クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオクタノシラン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオクタノシラン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオクタノシラン、ジメチルエチルシラン、ジメチルエチルシラン、ジメチルエチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキ

サン、1,3-ジブチルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

[0263] 有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30~1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、α-メチルシリコーンオイル、クロロフェニルシリコーンオイル、フッ素置換シリコーンオイル等が好ましい。

[0264] シリコーンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをベンゼン、メタノール等の混合液を用いて直接混合しても良いし、ペースとなるシリカヘンシリコーンオイルを母材する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ペースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

[0265] さらに本発明に用いられるシリカ微粉体の疎水化処理の好ましい系体は、ジメチルクロロシランで処理し、次いでヘキサメチルジシラザンで処理し、次いでシリコーンオイルで処理することにより調整する方法が挙げられる。

[0266] 上記のようにシリカ微粉体を2種以上のシランカップリング剤で処理し、後にオイル処理すること

が疎水化度を効果的に上げることができ、好ましい。

[0267] 上記シリカ微粉体における疎水化処理、更には、オイル処理を酸化チタン微粉体に施したのも本発明において使用可能であり、シリカ系陶磁に好ましい。

[0268] 本発明中の磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

[0269] 例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラ定着時の離型剤、増粘剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

[0270] 樹脂微粒子としては、その平均粒径が0.03~1.0μmのものが好ましく、その樹脂を構成する重合性重合体としては、スチレン・α-メチルスチレン・m-メチルスチレン・p-メチルスチレン・p-エチルスチレン等のスチレン系重合体、アクリル酸・メタクリル酸等のメタクリル酸類、

[illegible]

【0294】[磁性酸化鉄粒子の表面被覆処理の実施例]
の粒子表面を酸シルムル化剤で被覆処理を施し、本発明の磁性粒子粉末(A)を得た。

磁性酸化鉄粒子 (a) の表面酸液処理の要領例
 磁性酸化鉄粒子 (a) 100重量部とシリル化合物として
 デシルトリメトキシシラン0.5重量部をシンブソノ・
 シュルマストマーレーンに投入し、30-60℃の温度範囲で
 4.5分間作用することにより、磁性酸化鉄粒子 (a)
 【0295】得られた磁性粒子粉末 (A) のBET比表面積は9.8 (m²/g)、充填率は、1.15 (g/cm³) であり、処理前の磁性酸化鉄粒子 (a) の値とほぼ同等であった。また、感磁性にも変化は見られなかった。

【0296】磁性酸化鉄粒子 (b) ~ (m) の表面被覆
【0297】この時の主要製造条件と得られた磁性粒子
粉末の諸特性を表2に示す。

磁持酸化鉄粒子 (h) ~ (m) 反応性を有する表面改

【喪2】

以下、色性を種々変化させ、本発明の磁性粒子粉末(B)

～(M)を得た

反応性を有する表面改質剤	粒子表面の装置条件				処理後の粉体特性	
	添加量 (重量部)	装置	温度 (℃)	時間 (分)	BET 比表面積 (g/cm^2)	流動度
シリカ系	(A)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	9.9	1.13
	(B)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~80	45	14.3	1.15
	(C)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	8.2	1.03
	(D)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	9.7	0.89
	(E-1)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	9.0	1.08
	(E-2)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	9.3	1.10
	(E-3)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	9.0	1.20
	(E-4)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	8.9	1.15
	(E-5)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	30	45	9.2	1.09
	(F)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	9.1	1.15
シリカ系	(G)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	10.9	1.18
	(H)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	14.8	0.95
	(I-1)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	14.0	1.04
	(I-2)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	25~30	5	14.3	0.85
	(J)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	6.5	1.08
	(K)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	19.5	0.69
	(L)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~60	45	21.0	0.77
	(M)	シリカ系(99.99+0.01+0.001)	50~80	45	9.4	1.16

【0299】*に、本發明に用いられるワックス成分の内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に

3時間かけて滴下した後、2時間重合させた。その後、新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5重量部、更に、tert-ブチルパーオキシジ-2-エチルヘキサンエート3重量部を添加し、追加重合を行った。重合剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕してトナー用樹脂組成物(IV)を得た。

[0329] トナー用樹脂組成物(IV)を分析したところ、25、00にピークを有し、1.6万にショルダーを形成し、Mw/Mnは17、T_gは60℃であった。

[0330] また、樹脂組成物(IV)の樹脂量成分は、0.39重量%、残留キシレン量は2、700ppm、未反応スチレン量は900ppmであった。

[0331] 樹脂組成物の製造例5

バインダーの製造
4つフロラスコ内に脱気水300重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子重量体(L-2)4.0重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル24重量部、ジビニルベンゼン1重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド4重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0332] フラスコ内に充分に攪拌で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物(V)を得た。

[0333] 樹脂組成物(V)の分子量を測定したところ、3、000にピークを有し、1.1万にショルダーを形成し、Mw/Mnは23、T_gは63℃であった。

[0334] また、樹脂組成物(V)の樹脂量成分が0.6重量%であった。水、水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰り返し、樹脂量成分が0.4重量%、未反応スチレン60ppm、ベンゾアルデヒド量は30ppmにいた。

[0335] 樹脂組成物の製造例6

低分子重量体(L-3)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、tert-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子重量体(L-2)の合成と同様にして、低分子重量体(L-3)を得た。

[0336] この重合液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重量体(L-3)を分析したところ、Mw=35、000、Mn=20、000、PMW=30、000、T_g=58℃であった。

[0337] 高分子重量体(H-3)の合成
4つフロラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0338] フラスコ内に充分に攪拌で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間

保持して重合を完了した。

[0339] 高分子重量体(H-3)を識別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=96万、Mn=45万、PMW=60万、T_g=60℃であった。

[0340] バインダーの製造

4つフロラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子重量体(L-1)70重量部、高分子重量体(H-3)30重量部を投入し、昇温して減圧下で12時間撹拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(I)を得た。

[0341] 樹脂組成物(I)の分子量を測定したところ、30、500と55万にピークを有し、Mw/Mnは30、T_gは60℃であった。

[0342] また、樹脂組成物(I)の樹脂量成分は、0.50重量%、残留キシレン量は3、900ppm、未反応スチレン量は700ppmであった。

[0343] 樹脂組成物の製造例7

低分子重量体(L-4)の合成
スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、tert-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子重量体(L-2)の合成と同様にして、低分子重量体(L-3)を得た。

[0344] この重合液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子重量体(L-4)を分析したところ、Mw=20、000、Mn=8、000、PMW=10、000、T_g=58℃であった。

[0345] 高分子重量体(H-4)の合成
4つフロラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0346] フラスコ内に充分に攪拌で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持して重合を完了した。

[0347] 高分子重量体(H-4)を識別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=70万、Mn=30万、PMW=40万、T_g=50℃であった。

[0348] バインダー製造

4つフロラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子重量体(L-1)70重量部、高分子重量体(H-3)30重量部を投入し、昇温して減圧下で12時間撹拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(II)を得た。

[0349] 樹脂組成物(II)の分子量を測定したところ、30、500と30万にピークを有し、Mw/Mnは30、T_gは60℃であった。

[0350] また、樹脂組成物(II)の樹脂量成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2、400ppm

m、未反応スチレン量は550ppmであった。

[0351] 樹脂組成物の製造例8

高分子重量体(H-5)の合成
4つフロラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、撹拌し懸濁液とした。

[0352] フラスコ内に充分に攪拌で置換した後、10℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に4時間保持した後、再度昇温して80℃で36時間保持して重合を完了した。

[0353] 高分子重量体(H-5)を識別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=120万、Mn=5万、PMW=105万、T_g=60℃であった。

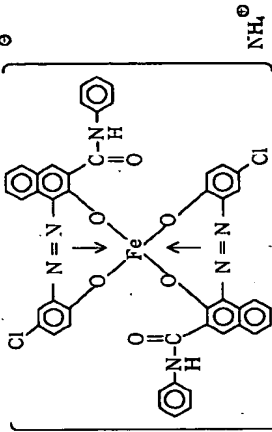
[0354] バインダーの製造

4つフロラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子重量体(H-5)150重量部、及び、前記フック成分a(代表される構造式がCH₃(CH₂)₁₈CH₂OHで表される高級アルコール系フックス)90重量部

トナーの製造例1

- ・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末(d) 100重量部
- ・樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物(I) 100重量部
- ・負荷電性制御剤(下記構造式で示されるモノアゾ系統結体) 2重量部

[0361] [化21]



[0362] 上記混合物を、130℃に加熱された二軸エクストルuderで溶解混練し、希釈した混合物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物を固定型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアング効果を利用した多分級分級装置(日鉄鉱業社製エルボジエント分級機)で微粉砕及び粗粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径(D₄)が5、4μmである負荷電性磁性トナー分級粉を得た。また、個粒粒度分布における3、17μm以下の粒子の存在割合(N)は22%であった。

[0363] この磁性トナー分級粉100重量部と、ジメチルシリコーン処理した後、ヘキサメチルシリコーン処理し、次いでジメチルシリコーンオイル処理を行

を投入し、撹拌しながらフラスコ内に充分に攪拌で置換した後、昇温して減圧下で、

[0355] この減圧下で、スチレン310重量部、アクリル酸-n-ブチル40重量部、及びアノビスインブチロニトリル3重量部を溶解した混合物を2、5時間かけて滴下しながら溶液重合を行った。

[0356] 更に4時間重合を行った後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉砕して樹脂組成物(III)を得た。

[0357] 樹脂組成物(III)の分子量を測定したところ、1900と101万にピークを有し、Mw/Mnは29、T_gは53℃であった。

[0358] また、樹脂組成物(III)の樹脂量成分は、0.57重量%、残留キシレン3、900ppm、未反応スチレン量は1、400ppmであった。

[0359] [トナー製造例、及び、比較製造例] 本発明の磁性トナーの製造例、並びに比較製造例について述べる。

[0360]

った疎水性シリカ微粉体(BET300m²/g)1、5重量部をベンジニルキミキサーで乾式混合して、本発明の磁性トナー(1)を調製した。磁性トナーの空隙率は0.62であった。

[0364] 磁性トナー(1)を分析したところ、P₁Mw=7000、P₂Mw=88万、分子重1000以下の面積% = 7.0%、分子重100万以上の面積% = 15.6%であった。また、THF不溶分=1.5重量%で、揮発成分の含有率=0.016重量%であった。

[0365] トナー製造例2、3、並びに、比較製造例1

分級時の製造条件を要する以外、前記トナーの製造例1と同様にして本発明の磁性トナー(2)、(3)、並びに、比較用磁性トナー(33)を調製した。

[0366] 上記で得られた磁性トナー (1) ~ (3)、及び、比較用磁性トナー (33) の処方内容と諸特性を表4にまとめる。

トナーの処方内容、及び、諸特性	トナー No.	処方内容			粒度分布	
		磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	重量平均径 D ₅₀ (μm)	空隙率
製造例1	(1)	(6)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	22
製造例2	(2)	(6)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.8	19
製造例3	(3)	(6)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.4	15
比較用磁性トナー	(33)	(6)	(1)	予め (1) 中に <A> を添加	5.9	25

[0368] トナーの製造例4~21

前記磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末

(A) ~ (M) を用いた以外、前記のトナー製造例1と同様にして本発明の磁性トナー (4) ~ (21) を調製した。

[0370] (A) ~ (M) を用いた以外、前記のトナー製造例1と同様にして本発明の磁性トナー (4) ~ (21) を調製した。

[0371] (A) ~ (M) を用いた以外、前記のトナー製造例1と同様にして本発明の磁性トナー (4) ~ (21) を調製した。

トナーの処方内容、及び、諸特性

トナー No.	処方内容			粒度分布	
	磁性粒子粉末	樹脂組成物	ワックス成分	重量平均径 D ₅₀ (μm)	空隙率
製造例4	(4)	(1)	7.15 { 1 } 5.4	5.4	22
製造例5	(5)	(1)	7.15 { 1 } 5.5	5.5	19
製造例6	(6)	(1)	7.15 { 1 } 5.6	5.6	17
製造例7	(7)	(1)	7.15 { 1 } 5.5	5.5	20
製造例8	(8)	(1)	7.15 { 1 } 5.7	5.7	22
製造例9	(9)	(1)	7.15 { 1 } 5.6	5.6	21
製造例10	(10)	(1)	7.15 { 1 } 5.4	5.4	23
製造例11	(11)	(1)	7.15 { 1 } 5.7	5.7	22
製造例12	(12)	(1)	7.15 { 1 } 5.8	5.8	24
製造例13	(13)	(1)	7.15 { 1 } 5.9	5.9	25
製造例14	(14)	(1)	7.15 { 1 } 5.8	5.8	24
製造例15	(15)	(1)	7.15 { 1 } 5.9	5.9	27
製造例16	(16)	(1)	7.15 { 1 } 5.8	5.8	17
製造例17	(17)	(1)	7.15 { 1 } 5.6	5.6	18
製造例18	(18)	(1)	7.15 { 1 } 5.8	5.8	19
製造例19	(19)	(1)	7.15 { 1 } 5.8	5.8	20
製造例20	(20)	(1)	7.15 { 1 } 6.2	6.2	20
製造例21	(21)	(1)	7.15 { 1 } 6.1	6.1	21

[0371]

トナーの製造例22

・磁性粒子粉末の製造例で得られた磁性粒子粉末

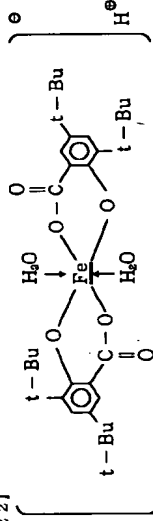
・樹脂組成物の製造例2で得られた樹脂組成物 (11)

100重量部

100重量部

・前記表3のワックス成分 <A>
・負荷電性制御剤 (下記構造式で示されるサリチル酸系誘導体)

[0372] [化22]



図率は0.58であった。

[0375] トナー製造例23~32

前記の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物 (1

0) ~ (V)、並びに、(1) ~ (11) の各々10

0重量部を用いた以外、前記のトナーの製造例22と同

様にして本発明の磁性トナー (23) ~ (32) を調製

した。

[0376] 上記で得られた磁性トナー (22) ~ (3

2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

[0377] (2) の処方内容と諸特性を表6にまとめる。

【表7】

に、比較用現像スリープの点する表面粗さ形状を表7に
まとめる。

【0382】

現像スリープの表面粗さ形状

現像スリープ No.	中心値平均粗さ Ra (μm)	平面の面積 占有率 (%)	平均ピッチ λ (μm)	十点平均粗さ Rz (μm)
製造例1	0.22	78	195.8	2.0
製造例2	0.46	48	139.9	3.6
製造例3	0.79	20	92.6	6.8
製造例4	1.47	6	1.2	12.9
比較製造例	1.62	3	0.3	1.5

【0383】【実施例】並びに、比較例】本実施例中で
は、市販のレーザービームプリンターLB-P-P-X、並
びに、LB-P-EX（共にキヤノン社製）を以下に示
す様に改造し、平定して用いた。

【0384】製造例1～3、並びに、比較例1
図9において、一次帯電ローラー11としてナイロン樹
脂で被覆された導電性カパーボンを分散したゴムローラー
（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電
荷電体18上にレーザー露光（6000dpi）により暗
部電位 $V_D = -600V$ 、明部電位 $V_L = -150V$ を形
成した。

【0385】トナー相持体16としてスリープ製造例3
の現像スリープ3を使用し、次いで、露光ドラム10
（直径24mm）と被現像スリープ3との間隙（S-D
間）を300μmとし現像磁極800ガウス、トナー粗
制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタ
ンゴム製フレンド18を6g/cmの線圧で当接させ
た。現像ハイアスとして直流ハイアス成分 $V_{dc} = -40$ 、
0V、重畳する交流ハイアス成分 $V_{ac} = 1200V$ 、周
波数1800Hzを用いた。

【0386】また、加熱定着装置Hの、加熱体21の後
端部21dの表面温度は130℃、加熱体21-シリ
コンゴムの発熱体を下層に有するスポンジ加圧ローラー
23間の絶圧は4kg、加圧ローラーとフィイルムのニッ
プは4mmとし、定着フィルム22には、絶平材との接
触面にPTFEF（高分子量タイプ）に導電性物質を分散
させた低抵抗の絶縁層を有する厚さ40μmの粘着性が

リミッドフィルムを使用した。
【0387】以上の設定条件で、常温常態（25℃、6
0%RH）、低湿度（15℃、10%RH）及び、高
湿度（30℃、80%RH）環境下、6枚（A4サイ
ズ）/分のプリントアウト速度で、前記トナーの製造例
1～3、並びに、比較製造例1で得られた磁性トナー
（1）～（3）、及び、比較用磁性トナー（33）の各
々を逐次供給しながら通線モード（すなわち、現像器を
休止させることなく、トナーの消費を促進させるモー
ド）でプリントアウト試験を行い、得られたプリントア
ウト画像を後述の項目について評価した。

【0388】また、同時に、用いた画像形成装置と上記
現像剤とのマッチングについて評価した。
【0389】製造例4、5並びに、比較例2、3
磁性プレート上の自由長を種々変えることにより、現像ス
リープ上のトナーコート量を調整した後、現像スリープ
面の静電増像相持体面との移動速度比を変更した以外、
前記製造例1と同様に評価した。

【0390】以上の評価結果を表8、9にまとめる。
【0391】製造例6～23
前記のトナー製造例4～21で得られた磁性トナー
（4）～（21）を用いた以外、前記製造例1と同様に
して評価した。

【0392】以上の評価結果を表10、11にまと
める。

【0393】

【表8】

プリントアウト画像評価結果

ト ナ ー No.	常 温 常 態				低 湿 度 環 境				高 湿 度 環 境			
	ト ナ ー No.	面 積 比	面 積 比	面 積 比	ト ナ ー No.	面 積 比	面 積 比	面 積 比	ト ナ ー No.	面 積 比	面 積 比	面 積 比
製造例1	(1)	0.46	1.15	0.46	(1)	0.46	1.15	0.46	(1)	0.46	1.15	0.46
製造例2	(2)	0.55	1.15	0.55	(2)	0.55	1.15	0.55	(2)	0.55	1.15	0.55
製造例3	(3)	0.40	1.15	0.40	(3)	0.40	1.15	0.40	(3)	0.40	1.15	0.40
製造例4	(4)	0.22	3.00	0.22	(4)	0.22	3.00	0.22	(4)	0.22	3.00	0.22
製造例5	(5)	0.79	1.07	0.79	(5)	0.79	1.07	0.79	(5)	0.79	1.07	0.79
比較例1	(33)	0.88	1.15	0.88	(33)	0.88	1.15	0.88	(33)	0.88	1.15	0.88
比較例2	(1)	0.13	6.00	0.13	(1)	0.13	6.00	0.13	(1)	0.13	6.00	0.13
比較例3	(1)	0.95	0.90	0.95	(1)	0.95	0.90	0.95	(1)	0.95	0.90	0.95

【0394】【表9】

画像形成装置マッチング評価結果

ト ナ ー No.	ト ナ ー No.	面 積 比	面 積 比	現 像 ス リ ー プ		露 光		定 着
				面 積 比	面 積 比	面 積 比	面 積 比	
製造例1	(1)	0.46	1.15	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
製造例2	(2)	0.55	1.15	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
製造例3	(3)	0.40	1.15	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
製造例4	(4)	0.22	3.00	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
製造例5	(5)	0.79	1.07	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79
比較例1	(33)	0.88	1.15	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
比較例2	(1)	0.13	6.00	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
比較例3	(1)	0.95	0.90	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95

【0395】

【表10】

プリントアウト画像評価結果

No.	No.	常態型				低濃度型				高濃度型			
		トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.
実測例31	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
実測例32	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
実測例33	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
比較例4	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28

[0406]

[表16]

画像形成装置とのマッチング評価結果

トナー No.	No.	トナー No.		No.	No.
		トナー No.	トナー No.		
実測例35	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28
実測例36	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28
実測例37	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28
比較例4	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28

プリントアウト画像評価結果

No.	No.	常態型				低濃度型				高濃度型			
		トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.	トナー No.
実測例38	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
実測例39	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28

[0410] [表17]

画像形成装置マッチング評価結果

トナー No.	No.	トナー No.		No.	No.
		トナー No.	トナー No.		
実測例39	(22)	0.28	0.28	0.28	0.28
実測例39	(25)	0.30	0.30	0.30	0.30

[0411] 本発明の実施例、並びに、比較例に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。
[0412] [プリントアウト画像評価]
<1>画像濃度
通常の複写機用普通紙 (75 g/m²) に所定の枚数のプリントアウト画像を形成し、比較例中に記載した。尚、画像濃度は「バックスキャン反射率計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のバックスキャン反射率を測定した。
[0413] ◎: 非常に良好 (1.40以上)

(86)

◎: 良好 (1.35以上、1.40未満)
△: 実用可 (1.00以上、1.35未満)
×: 実用不可 (1.00未満)
[0414] <2>ドット再現性
複写機によって電界が閉じ、再現性に悪い図12に示す様な小径 (50μm) 独立ドット画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。
[0415]
◎: 非常に良好 (欠損2個以下/100個)
△: 良好 (欠損3~5個/100個)
×: 実用不可 (欠損6~10個/100個)
[0416] <3>画像カブリ
「リフレクメーター」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白度と標準紙の白度の差から、カブリ濃度 (%) を算出し、画像カブリを評価した。
[0417] ◎: 非常に良好 (1.5%未満)
△: 良好 (1.5%以上、2.5%未満)
×: 実用不可 (2.5%以上、4.0%未満)
[0418] <4>、<5>飛び散り、並びに尾引き
図13に示すチェッカー模様をプリントアウトし、非画像部分でのトナーの飛び散りや尾引きの様子を目視で評価した。
[0419] ◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)
△: 良好 (軽微)
×: 実用不可 (ややばりやした感じになる)
[0420] <6>スリッパゴースト
図14 (A) に示した幅aで長さ1のベタ黒の帯状画像Xをプリントアウトした後、図14 (B) に示した幅b (>a) で長さ1のハーフトーン画像Yをプリントアウトした際、帯ハーフトーン画像上に現われる濃淡差 (図14 (c) のA、B、Cの部分) を目視で評価した。
[0421]
◎: 非常に良好 (濃淡差が全く見られない)
△: 良好 (BとCで軽微な濃淡差が見られる)
×: 実用不可 (A、B、Cの各々で若干の濃淡差が見られる)
[0422] <7>中抜け
図15 (a) に示した「驚」文字パターンを厚紙 (128 g/m²) にプリントした際の文字の中抜け (図15 (b) の状態) を目視で評価した。
[0423] ◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)
△: 良好 (軽微)
×: 実用不可 (顕著)
[0424] <8>定着性

定着性は、50 g/cm²の荷重をかけ、柔らかな薄紙により定着画像を複製し、複製前後での画像濃度の低下率 (%) で評価した。
[0425] ◎: 非常に良好 (5%未満)
△: 良好 (5%以上、10%未満)
×: 実用不可 (10%以上、20%未満)
[0426] <9>耐オフセット性
耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。
[0427] ◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好 (ほとんど発生せず)
△: 実用可 (x: 実用不可)
[0428] [画像形成装置マッチング評価]
<1>現像スリーブとのマッチング
(1) 現像スリーブ上のトナー層の様子 (ブロッカ現象の発生の有無)
プリントアウト1000枚目時に現像スリーブ上のトナー層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0429] ◎: 非常に良好 (現像スリーブ上にトナーの塗布ムラがない)
△: 良好 (軽微な塗布ムラが見られるが、画像への影響はない)
×: 実用不可 (塗布ムラが発生しているが、画像への影響は軽微であった)
[0430] (2) 現像スリーブ表面の残留トナーの固着
プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0431] ◎: 非常に良好 (未発生)
△: 良好 (ほとんど発生せず)
×: 実用不可 (固着があるが、画像への影響が少ない)
[0432] <2>感光ドラムとのマッチング
感光ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0433] ◎: 非常に良好 (未発生)
△: 良好 (わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
×: 実用可 (固着や傷があるが、画像への影響が少なくない)
[0434] <3>定着装置とのマッチング

◎: 非常に良好 (ほとんど発生せず)
△: 実用可 (x: 実用不可)
[0428] [画像形成装置マッチング評価]
<1>現像スリーブとのマッチング
(1) 現像スリーブ上のトナー層の様子 (ブロッカ現象の発生の有無)
プリントアウト1000枚目時に現像スリーブ上のトナー層の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0429] ◎: 非常に良好 (現像スリーブ上にトナーの塗布ムラがない)
△: 良好 (軽微な塗布ムラが見られるが、画像への影響はない)
×: 実用不可 (塗布ムラが発生しているが、画像への影響は軽微であった)
[0430] (2) 現像スリーブ表面の残留トナーの固着
プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0431] ◎: 非常に良好 (未発生)
△: 良好 (ほとんど発生せず)
×: 実用不可 (固着があるが、画像への影響が少ない)
[0432] <2>感光ドラムとのマッチング
感光ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。
[0433] ◎: 非常に良好 (未発生)
△: 良好 (わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
×: 実用可 (固着や傷があるが、画像への影響が少なくない)
[0434] <3>定着装置とのマッチング

特開平8-297413

【0438】◎：非常に良好（未発生）。○：良好（ほとんど発生せず）

△: 实用可 x: 实用不可

[0439]

上配構成の画像形成方法を用いることで、高画像濃度、静電潜像の忠実再現を保持しつつ、環境安定性に優れ、

不可不用時：×

是并禁固

わたり形成することが出来る。

技術研究所

321

365